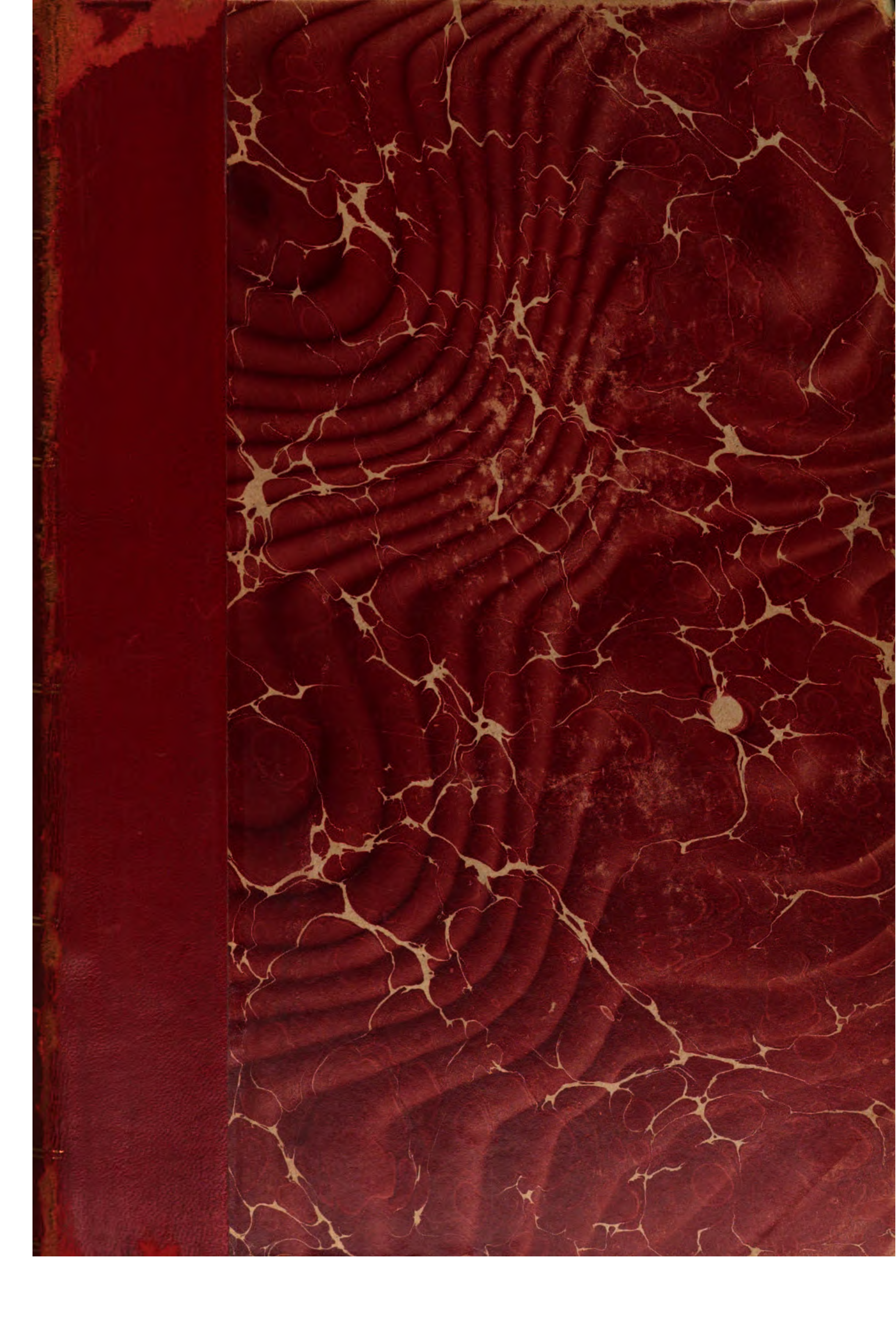




Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **P.** und Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (London), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

H. Becquerel in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Göttingen.

Zweiter Band — 1. Heft
No. 5

Ausgegeben am 5. Mai 1905.

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1905

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Privatdozent Dr. J. Stark in Göttingen zu senden. Zur Erleichterung der Berichterstattung wird um die Zusendung einschlägiger Sonderabdrücke gebeten.

Inhalt.

Originalabhandlungen.

Seite

Frederick Soddy, Die Definition der Radioaktivität 1
W. H. Bragg, Die α-Strahlen des Radiums 4
Richard Schenk, Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle 19
J. H. Poynting, Die Strahlung im Sonnensystem 42

Berichte.

W. Seitz, Zerstreuung, Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen 55
F. Krüger, Über die Theorien der Elektrokapillarität 68
Georg v. d. Borne, Die radioaktiven Mineralien, Gesteine und Quellen 77

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten 109
II. Optik der Elektronen 115
III. Chemische Elektronik 123
IV. Radioaktivität 128

Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften. 4 Hefte bilden einen Band zum Preise von 12—16 Mark.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **P.** und Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Montreal), **F. Soddy** (London), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

H. Becquerel in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Göttingen.

Zweiter Band

1905

Mit 54 Figuren im Text und einer Tafel.

LEIPZIG

VERLAG VON S. HIRZEL

1906.



Druck von August Pries in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Originalabhandlungen.

Borne, G. v. d., Der Emanationsgehalt der Quellwässer des Simplontunnels. Mit 1 Tafel 142
Bragg, W. H., Die α-Strahlen des Radiums 4
Greinacher, H., Untersuchungen über die Abklingung der Radioaktivität des Radiotellurs 139
Hahn, O., Über ein neues, die Emanation des Thoriums gebendes radioaktives Element 233
Lorentz, H. A., Die Thermodynamik und die kinetischen Theorien 363
Marckwald, W., Über Radiotellur und Polonium 133
Marckwald, W., H. Greinacher u. K. Herrmann, Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs 136
Poynting, J. H., Die Strahlung im Sonnensystem 42
Schenk, R., Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle 19
Soddy, F., Die Definition der Radioaktivität 1
Stark, J., Über das Leuchten von Gasen an radioaktiven Substanzen 147
Wigger, O., Zur Charakteristik der α- und γ-Strahlen 391

Berichte.

Biltz, W., Neuere Forschungen über die Bildung der Stickstoffoxyde 205
Borne, G. v. d., Die radioaktiven Mineralien, Gesteine und Quellen 77
Campbell, N. R., Die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente 434
Dahms, A., Neuere Arbeiten über Phosphoreszenz 314
Hasenöhrl, F., Über den Druck des Lichtes 267
Kochan, H., Die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten 186
Krüger, F., Über die Theorien der Elektrokapillarität 68

Seite
Lebedew, P., Die Druckkräfte der Strahlung. 305
Lerch, F. von, Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des Thoriums 463
Nichols, E. L., Die neuere Forschung über die Physik der Fluoreszenz 149
Seitz, W., Zerstreuung, Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen 55

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten . . 109, 220, 346, 476
II. Optik der Elektronen 115, 223, 350, 478
III. Chemische Elektronik 123, 227, 356, 479
IV. Radioaktivität 128, 230, 359, 481

Autoren- und Sachregister 483

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

2. Band. Jahr 1905. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Die Definition der Radioaktivität.

Von **Frederick Soddy.**

Unter den hauptsächlichen Arbeitern auf diesem Gebiete besteht keine Meinungsverschiedenheit darüber, welche Erscheinungen unter die Bezeichnung „radioaktiv" einzureihen seien. Man hat gleich anfangs erkannt, daß es sich um eine völlig neue Eigenschaft der Materie handelt, welche bisher der Beobachtung vollkommen entgangen war, und die Entdeckung des Radiums diente dazu, den großen Unterschied zwischen den neuen Erscheinungen und jeder bisher untersuchten Eigenschaft der Materie zu betonen. Später zeigte sich indessen zuweilen das Bestreben, die Anwendung der Bezeichnung „radioaktiv" weiter auszudehnen, und darunter auch Körper wie Ozon und Chininsulfat zu begreifen, welche scheinbar einige der elektrischen und photographischen Wirkungen der radioaktiven Stoffe vortäuschen. Aus dieser Erweiterung kann augenscheinlich nur Verwirrung folgen, denn die erwähnten Stoffe zeigen nicht die charakteristischen Züge eines radioaktiven Stoffes im allgemein angenommenen Sinne des Wortes.

Man darf nicht vergessen, daß viele der gewöhnlichsten Agentien, wenigstens bei oberflächlicher Betrachtung, die bei der Untersuchung der Radioaktivität angewandten elektrischen und photographischen Wirkungen vortäuschen. So entlädt ein brennendes Zündholz ein Elektroskop gerade so gut wie das stärkste radioaktive Präparat, und sehr viele chemische Reagentien schwärzen die photographische Platte. Aber die Bezeichnung „Radioaktivität" umfaßt mehr als dies. Durch die ersten klassischen Untersuchungen von Becquerel und anderen ist festgestellt worden, daß die von radioaktiven Körpern ausgeübten Fernwirkungen zustande kommen durch Strahlung (Radiation) in dem in der Physik allgemein angenommenen Sinne des Wortes.

Bald danach wurden die hauptsächlichsten Unterscheidungsmerkmale dieser spontanen Strahlung erkannt. Man fand, daß sie ein wesent-

licher Teil der Natur des Stoffes ist. Jeder Körper, der unter irgend welchen Verhältnissen radioaktiv ist, ist unter allen Verhältnissen radioaktiv, so daß kein radioaktiver Körper in nichtradioaktiver Form, noch ein nichtradioaktiver Körper in einer radioaktiven Form bestehen kann. Dies gilt für die allgemein anerkannten Fälle von Radioaktivität, und diese Fälle sind bei der Aufstellung einer geeigneten Definition zunächst in Betracht zu ziehen.

Die ausgesandten Strahlungen sind indessen von besonderer und neuer Art und haben daher besondere Namen erhalten: α-Strahlen, β-Strahlen und γ-Strahlen. Von diesen, so nimmt man an, entsprechen die beiden ersten Gattungen der Newtonschen Vorstellungsweise einer Strahlung, d. h. sie werden erzeugt durch das Entweichen kleiner Teilchen — oder „Korpuskeln", wie Newton sie nannte, — in radialer Richtung. Der Ausdruck „korpuskulare Strahlung" gibt eine geeignete Definition der neuen Strahlungsarten, welche von radioaktiven Stoffen ausgesandt werden. Es ist zu erwähnen, daß aller Grund vorhanden ist zu der Annahme, daß die γ-Strahlung eine die Aussendung der β-Korpuskeln begleitende sekundäre Erscheinung ist, eine Annahme, die von Rutherford vertreten wird. Es erscheint dem Verfasser somit folgende Definition der Radioaktivität angemessen: „*Radioaktiv ist ein Stoff, welcher die* **wesentliche** *Eigenschaft besitzt, korpuskulare Strahlung auszusenden.*"

In einem kürzlich in der „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie" erschienenen Artikel behandelt Karl Schaum diese Frage und gibt die Ansichten von Stark, Schenck und anderen wieder. Der Verfasser vertritt die Ansicht, daß Körper von der Natur des Ozons als radioaktiv zu klassifizieren seien, und schlägt schließlich die beiden folgenden Definitionen vor, deren zweiter er selbst zuneigt.

„I. Radioaktiv ist ein Stoff, welcher bei freiwilliger Umwandlung einer in ihm enthaltenen Atomart Ionen emittiert."

„II. Radioaktiv sind alle chemischen Individuen (ev. auch Systeme von Stoffen), welche bei freiwilliger chemischer Umsetzung Ionen emittieren."

Diese Definitionen verraten eine gewisse Verwechslung zwischen Ionen und strahlenden Teilchen, und keine der beiden Definitionen würde bei strenger Anwendung die gewöhnlichste Form der Radioaktivität in sich begreifen. Rutherford und Soddy haben gezeigt, daß bei Uranium, Thorium und Radium die spezifische oder nicht abtrennbare Aktivität in jedem Falle nur aus α-Strahlen besteht, und daß die β-Strahlen erst aus den Produkten oder Rückständen der ursprünglichen

Atome nach Aussendung der α-Strahlen entstehen. Beim Uranium wird die erste Umwandlung des Atoms nur von α-Strahlen begleitet, die weitere Umwandlung des Restes, d. h. die zweite Umwandlung des ursprünglichen Atoms, von β- und γ-Strahlen. Beim Radium, und wahrscheinlich auch beim Thorium, treten nacheinander drei Umwandlungen ein, welche nur von α-Strahlen begleitet werden, bevor diejenige Umwandlung erfolgt, bei welcher α-, β- und γ-Strahlen entstehen. Beim Polonium entstehen keine β-Strahlen, sondern nur α-Strahlen. Des weiteren hat Rutherford gezeigt, daß in allen Fällen die α-Strahlen bis auf wenige Prozent für die gesamte ausgestrahlte Energie aufkommen. Die Aussendung der α-Partikel ist also der häufigste und wichtigste Fall der von radioaktiven Stoffen emittierten korpuskularen Strahlung. Wenn man indessen mit Schaum die Radioaktivität als nur auf einer Emission von Ionen beruhend definiert, so schließt die Definition die Emission der α-Partikel aus. Bekanntlich sind nämlich die α-Partikel ursprünglich, wenn sie ausgesandt werden, in keiner Hinsicht Ionen, sondern sie bestehen aus ungeladenen strahlenden Teilchen.

Diese Tatsache ist kürzlich durchgedrungen, weil alle Versuche, die von den α-Strahlen mitgeführte positive Ladung in gleicher Weise zu finden, wie man die von den β-Strahlen mitgeführte negative Ladung gefunden hat, vergeblich gewesen sind. Bei diesen Versuchen muß man notwendig im Vakuum arbeiten, und sowohl Wien als auch in neuerer Zeit Rutherford (Roy. Soc., Bakerian Lecture 1904) haben vergeblich versucht, ein positives Resultat zu erhalten. Andererseits sieht man leicht, daß ein strahlendes Teilchen von den Dimensionen eines Atoms, welches mit hinlänglicher Geschwindigkeit wandert, um das Gas zu ionisieren, auch seinerseits ionisiert werden muss, d. h., daß es ein Elektron verlieren und auf diese Weise eine positive Ladung erhalten muß. Es liegt nämlich kein Grund vor, weshalb beim Zusammenstoß des strahlenden Atoms mit dem Atom des Gasmoleküls nur eines der beiden zusammenprallenden Atome ionisiert werden sollte. (Vgl. Bragg, Phil. Mag., Dec. 1904, p. 721.) Dieselbe Erwägung erklärt auch, daß die von der Materie mitgeführte positive Ladung die induzierte Radioaktivität hervorruft, und erklärt ferner das von Rutherford im Vakuum gefundene Resultat, dass die induzierte Radioaktivität nicht an der negativen Elektrode konzentriert wird. Wenn auch die Frage noch nicht als definitiv gelöst betrachtet werden kann, so scheint es doch wahrscheinlich, daß sowohl das α-Teilchen als auch der Restbestandteil des Atoms, aus welchem es ausgesandt wurde, anfänglich

ungeladen sind, aber unmittelbar darauf eine positive Ladung erhalten durch Zusammenstoß mit den Molekülen der Atmosphäre. Es empfiehlt sich daher, das Wort Ion aus einer Definition der Radioaktivität auszuschließen.

Die bisherige Verwirrung unter den Physikern zwischen Ionen und strahlenden Partikeln — oder Korpuskeln, wie sie Newton nennt — ist sehr allgemein gewesen, weil man versucht hat, die Umwandlungstheorie der Radioaktivität mit der Elektronentheorie der Materie in Verbindung zu bringen. Man hat anscheinend angenommen, daß die Ladung der strahlenden Teilchen gewissermaßen die Ursache ihrer Aussendung sei, und daß elektrische Kräfte verantwortlich seien dafür, daß das Teilchen seine Anfangsgeschwindigkeit erlangt. Rutherford hat jedoch gezeigt (Radio-activity p. 126), daß das α-Teilchen zwischen zwei Punkten mit einer Potentialdifferenz von $5{,}2 \times 10^6$ Volt wandern muß, um die Anfangsgeschwindigkeit zu erlangen, mit der es ausgesandt wird. Andererseits ist niemals ein Beweis erbracht worden für die Annahme, daß die von dem strahlenden Teilchen beförderte Ladung in irgend welcher Hinsicht ein wesentlicher Zug der Erscheinung wäre. Da dies nunmehr endgültig erwiesen ist, so steht zu hoffen, die Überzeugung werde allgemeiner verbreitet werden, daß die aus dem Studium der radioaktiven Phänomene gezogenen Schlüsse auf einer unabhängigen Grundlage beruhen, und daß die unmittelbarsten Deduktionen, welche man aus radioaktiven Erscheinungen über die Natur der Materie hergeleitet hat, sich nicht auf elektrische, sondern auf chemische Betrachtungen gründen.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 29. Dezember 1904.)

Die α-Strahlen des Radiums.

Von W. H. Bragg.

In einem Vortrag, welchen ich im Januar 1904 in der Versammlung der „Australasian Association for the Advancement of Science" hielt, stellte ich gewisse Hypothesen auf über die Art und die Wirkungen der Absorption von α- und β-Strahlen. Diese Hypothesen gründete ich auf die eigentümlichen Ähnlichkeiten und die ebenso eigentümlichen Unähnlichkeiten im Verhalten dieser beiden Strahlenarten. Im Laufe des verflossenen Jahres habe ich eine Reihe

von Versuchen zur Prüfung dieser Hypothesen ausgeführt. Diese haben meines Erachtens meine Theorie durchaus bestätigt und daneben eine Anzahl neuer Tatsachen inbetreff der α-Strahlen ans Licht gebracht. Ich teile die Ergebnisse hier in aller Kürze mit und daneben einige der wichtigsten Schlüsse, die ich aus denselben glaube ziehen zu dürfen.

Die Grundzüge der Hypothesen sind die folgenden.

Der β-Strahl, ein Elektron von hoher Geschwindigkeit, erleidet sogenannte „Absorption" aus zwei Ursachen. Die eine derselben ist die Möglichkeit einer erheblichen Ablenkung aus seiner ursprünglichen Bahn durch Zusammenstoß mit einem Elektron eines der Atome, durch welche er eilt; dieser Zusammenstoß muß ein sehr enger sein, wenn eine derartige Ablenkung durch ihn verursacht werden soll. Die andere Ursache ist die Verausgabung von Energie bei der Ionisierung, d. h. bei der Losreißung von Elektronen von den durchstrahlten Atomen.

Der α-Strahl erleidet nur aus einer dieser Ursachen, nämlich der letzteren, „Absorption". Er unterliegt keiner Ablenkung, solange er seine hohe Geschwindigkeit von mehr als 10^8 beibehält. Das ist nicht unverständlich bei unserer heutigen Kenntnis von der Konstitution des Atoms. Die Elektronen des Atoms nehmen nur einen sehr kleinen Raum desselben ein, und ein Elektron von großer Geschwindigkeit kann Hunderte von Atomen durchlaufen, ohne an ein Elektron nahe genug heranzukommen, um Ionisation zu veranlassen, wie die Versuche von **Durack** gezeigt haben. Ein Schwarm von Elektronen, wie solche zu einem Heliumatom verbunden sind, oder wie sie ein α-Teilchen bilden, kann auch in der gleichen Weise wie ein einzelnes Elektron durchdringen, nur wird hier die Möglichkeit eines ernstlichen Zusammenstoßes größer sein. Aber der ernstliche Zusammenstoß eines Elektrons des α-Atoms mit einem Elektron eines durchstrahlten Atoms wird die Bewegung des α-Atoms nicht merklich beeinflußen. Es ist sogar wahrscheinlich, daß das Elektron, welches den Zusammenstoß erfährt, nicht so heftig beinflußt wird, wie es der Fall sein würde, wenn es allein wäre. Zwischen ihm und seinen Begleitern besteht nämlich eine Kohäsionskraft, und diese wird noch bedeutend verstärkt, wenn dem fliegenden Atom eines seiner Elektronen durch Zusammenstoß entzogen worden ist und es dadurch eine positive Ladung erhalten hat.

Es läßt sich leicht zeigen, daß die folgenden Tatsachen, deren Richtigkeit experimentell bewiesen ist, mit dieser Theorie in Einklang stehen.

1. Die Ionisierung des durchstrahlten Gases, und daher auch die Absorption des durchdringenden α-Strahles, sind der Dichte des Gases angenähert proportional (vergl. die Versuche von Strutt).

2. Da α-Strahlen nie eine Ablenkung erleiden, so können sie scharfe Schatten werfen, nachdem sie Materie, wie z. B. eine dünne Aluminiumplatte, durchstrahlt haben (vergl. die Versuche Becquerels).

3. α-Strahlen, welche ursprünglich mit der gleichen Geschwindigkeit von dem erzeugenden Körper ausgesandt worden sind, müssen alle zusammen plötzlich zur Ruhe kommen, wenn ihre Energie verausgabt ist. Innerhalb des durchlaufenen Gebietes wird das durchstrahlte Gas ionisiert; außerhalb desselben tritt überhaupt keine Wirkung auf (vergl. die Versuche von Mme Curie).

4. Es findet sehr wenig „sekundäre" Ionisation statt, wenigstens soweit sie von der Ausbreitung der fliegenden Teilchen herrührt (vergl. die Versuche Becquerels). Diese sekundäre Ionisation spielt aber bei den β-Strahlen eine wesentliche Rolle, wie Lenards Versuche gezeigt haben.

5. Ein Atom mit hoher Geschwindigkeit muß bei der Durchstrahlung von Materie positiv werden. Es kann nicht weit gelangen, ohne ein Elektron zu verlieren. Rutherford[1]) hat festgestellt, daß das α-Teilchen zu Beginn neutral zu sein scheint. Wenn das Atom ein Elektron verloren hat, so wird es kaum ein weiteres verlieren, weil die Bindung des Restes dadurch wesentlich verstärkt wird. Möglicherweise wird die Materie, welche induzierte Radioaktivität erzeugt, auf diese Weise positiv; wenn das Atom der „Emanation" aufbricht, so werden sowohl das ausgeschleuderte α-Teilchen, als auch der Rest, welcher zurückgestoßen wird, durch den Zusammenstoß ionisiert.

Nach dieser Theorie hat das Absorptionsgesetz der α-Strahlen keinen Exponentialfaktor, und ich glaube nachweisen zu können, daß die von Rutherford beim Radium gefundene Annäherung an die Exponentialform eine zufällige ist und auf der komplizierten Natur der Radiumstrahlung beruht. Uranium und Polonium sind zwar hinsichtlich ihrer Radioaktivität einfacher, zeigen aber keine derartige Annäherung.

Ich gehe nun über zur Beschreibung der Experimente, durch welche ich die oben skizzierte Theorie zu prüfen unternommen habe. Sie lassen sich zweckmäßig in zwei Gruppen teilen, 1. in diejenigen mit dicken Radiumschichten, 2. in diejenigen mit dünnen Schichten.

1) Bakerian lecture, 1904.

I. Versuche mit dicken Schichten.

Es stelle R eine Schicht Radium dar, und wir wollen nur diejenigen Strahlen betrachten, die auf der Oberfläche derselben senkrecht stehen. Wir wollen die wichtige Voraussetzung machen, daß das bei irgend einer Umwandlung (z. B. bei der ersten, wo das Radiumatom in das Emanationsatom zerfällt) ausgeschleuderte α-Teilchen in allen Fällen die gleiche Anfangsgeschwindigkeit habe. Dann werden alle diejenigen Teilchen, welche von der Oberfläche der Schicht ausgeschleudert werden, die gleiche Entfernung von der Oberfläche der Schicht, z. B. AL, erreichen (s. Fig. 1).

Es werden aber auch von einer etwas tiefer gelegenen Schicht Teilchen herrühren, und diese werden beim Durchgang des darüberliegenden Radiums Energie verloren haben. Ihr Strahlungsbereich sei BM. Ein anderer, noch kürzerer Bezirk sei CN, u. s. f. Ist die Schicht tief genug, so werden einige Teilchen überhaupt nicht herausgelangen.

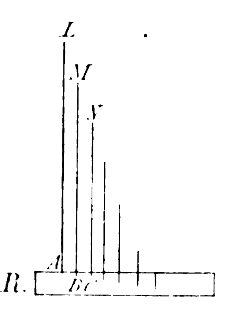


Fig. 1.

Wir wollen eine weitere wichtige Annahme machen, nämlich daß das α-Teilchen in einem gegebenen Gas in jedem durchlaufenen Zentimeter die gleiche Anzahl Ionen erzeugt und die gleiche Energiemenge verausgabt, ganz unabhängig von seiner Geschwindigkeit. Wir werden später sehen, daß diese Annahme aller Wahrscheinlichkeit nach nahezu, aber nicht ganz zutreffend ist.

Betrachten wir nun den Betrag der Ionisierung in verschiedenen Entfernungen vom Radium, so finden wir, daß über L hinaus keine Ionisierung auftritt. Von L gegen die Oberfläche hin wächst sie linear mit der abnehmenden Entfernung.

Den Ionisierungsgrad in verschiedenen Entfernungen kann man messen mittels einer flachen Ionisierungszelle, bestehend aus einer

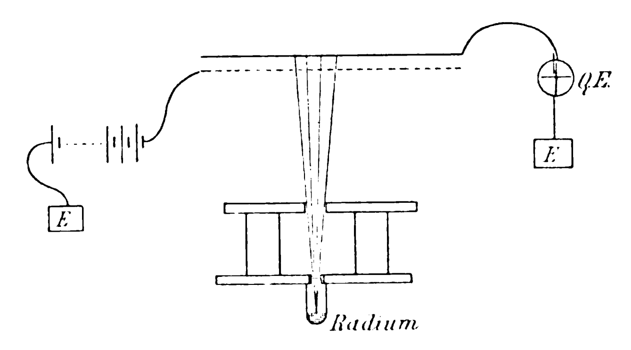


Fig. 2.

oberen Metallplatte und einem darunter befindlichen Drahtnetz, wie aus Figur 2 ersichtlich. Ein schmaler Kegel nahezu senkrechter Strahlen wird durch Bleidiaphragmen ausgeschnitten. Das Radium und die Ionisierungszelle werden einander allmählich genähert, und die Ionisierung in verschiedenen Entfernungen wird durch den Spannungsabfall an einem Elektrometer gemessen. (Die bei Ionisationsmessungen gebräuchlichen Einzelheiten sind in der Figur fortgelassen.) Würde man die Resultate mit den Ionisierungen als Abszissen und den Entfernungen zwischen dem Radium und dem Drahtnetz als Ordinaten durch eine Kurve darstellen, so würde man eine Kurve von der Gestalt der in Figur 3 gezeichneten erhalten. Die Strecke AB stellt den Abfall dar, welcher von anderen Ursachen als α-Strahlen herrührt, wie β-Strahlen, γ-Strahlen, „spontaner" Ionisation der Luft und dergleichen. Die Strecke BC stellt die Wirkung der α-Strahlen dar und sollte eine Gerade sein. Die Krümmung bei B rührt daher, daß hier die α-Strahlen in die Zelle eintreten, ohne ganz hindurch zu gehen; sie sollte para-

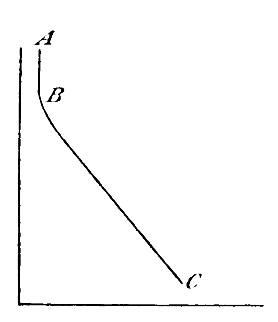


Fig. 3.

bolisch sein. Diese Kurvenform wäre zu erwarten, wenn alle oben gemachten Annahmen richtig wären und wir es nur mit einer einzigen Strahlenart, nämlich mit α-Strahlen von nur einer einzigen Anfangsgeschwindigkeit zu tun hätten.

Eine der ersten Kurven, welche ich erhalten habe, ist in Figur 4 als *A* dargestellt. Die Ordinaten bedeuten den Abstand des Netzes vom

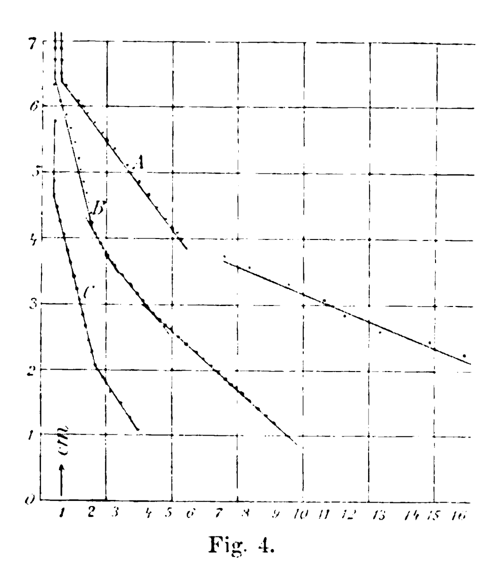


Fig. 4.

Radium in Zentimetern, die Abszissen den sekundlichen Elektrizitätsverlust, gemessen an einem Quadrantenelektrometer.

Diese Kurve zeigt in ihrem oberen Teile deutliche Annäherung an die erwartete Gestalt. Der untere Teil ist zwar nahezu eine Gerade, steht aber außer Zusammenhang mit dem oberen.

Betrachtet man indessen die Radioaktivität des Radiums, so sollte man erwarten, das Vorhandensein von viererlei α-Strahlen zu finden, die Richtigkeit der Arbeiten von Rutherford und Soddy u. a. vorausgesetzt. Es ist unwahrscheinlich, daß die α-Strahlen einer der vier radioaktiven Umwandlungen die gleiche Anfangsgeschwindigkeit haben wie die α-Strahlen einer andern. Herrscht aber radioaktives Gleichgewicht, so müssen die vier Umwandlungen in demselben Maße vor sich gehen. Die Einzelwirkungen der vier Arten von α-Strahlen ließen sich durch die vier Linien *AB*, *CD*, *EF*, *GH* (Figur 5) darstellen. Die Gesamtwirkung würde die Form *APQRN* haben, wo $BL = OD$, $LM = OF$, $MN = OH$ ist.

Man könnte also erwarten, eine derartige Form der Ionisationskurve zu finden, wenn alle gemachten Annahmen richtig und keine Faktoren vernachlässigt wären.

Nun nähert sich die Kurve *A* (Figur 4) dieser Form: der obere Teil kann wohl *AP* entsprechen und der untere *RN*, besonders da die Neigung des unteren nahezu viermal (genau 3,5) so groß ist wie die des oberen. Die Krümmung zwischen den beiden Teilen kann der Strecke *PQR* entsprechen; die Ecken wären dann etwa durch Versuchsfehler, durch mangelnden Parallelismus der Strahlen, durch die merkliche Tiefe der Ionisierungszelle usw. verwischt.

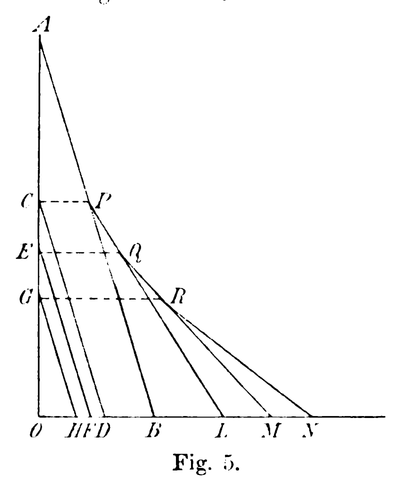


Fig. 5.

Kurve *B* (Figur 4) zeigt das Resultat eines Versuches mit einem engeren Strahlenbündel und scheint die vier Geraden zu zeigen, welche man erwarten sollte.

Figur 6 gibt das Resultat eines Versuches mit engem Strahlenkegel und sehr flacher Ionisierungszelle wieder. Es zeigt sich deutlich eine Ecke bei 4,4 cm, welche, nach den Ergebnissen der Experimente mit dünnen Schichten zu urteilen, reell ist. Auch bei 4 cm und 3,75 cm scheinen Ecken aufzutreten, doch halte ich diese für falsche Anzeichen und glaube, daß nur eine einzige Ecke in dieser Entfernung vorhanden ist. Eine genaue Bestimmung dieses Teiles der Kurve ist, wie zu erwarten, schwierig aus folgenden Gründen:

1. Sehr kleine Beobachtungsfehler verdecken die Wirkung vollständig.
2. Dies tritt hier um so mehr hervor, als die Ecken nahe beieinander liegen.

3. Der unvollkommene Parallelismus der Strahlen und die notgedrungen merkliche Tiefe der Ionisationszelle verdecken die feinen gesuchten Unterschiede.
4. Eines der radioaktiven Produkte ist ein Gas, und die okkludierte Menge desselben kann variieren, besonders an der Oberfläche des Radiums, also gerade an der Stelle, wo jede Veränderung die Bestimmung der Kurve stören wird.

Es ist zu beachten, daß eine Vertiefung der Ionisationszelle die Ecken nicht nur verwischt, sondern sie auch herabdrückt.

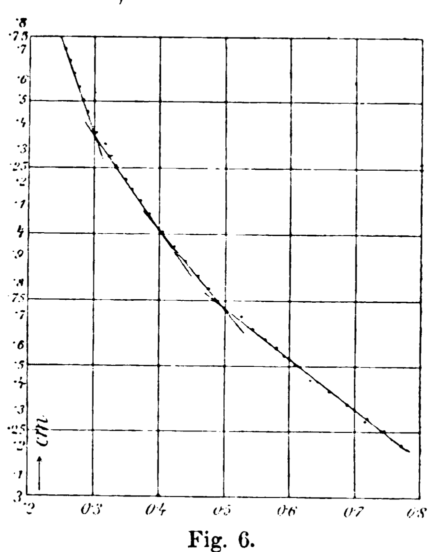


Fig. 6.

Kurve *C* (Figur 4) zeigt das Resultat eines Versuches mit einem dünnen Goldschlägerhäutchen über dem Radium; im übrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben wie für die Kurve *B*. Eine gleichmäßige Belegung müßte den Weg jedes Teilchens um denselben Betrag vermindern und die Kurve tiefer legen, ohne ihre Gestalt zu verändern. Das Experiment zeigt, daß dies der Fall ist.

II. Versuche mit dünnen Schichten.

Der Umstand, daß emanationsfreies Radium nur eine einzige Art von α-Strahlen zeigen wird, gibt uns die Möglichkeit zu einem Experimentum crucis an die Hand. Ich löste demgemäß eine kleine Menge Radiumbromid in Wasser und ließ viele Stunden lang Luft durch die erwärmte Lösung perlen. Ich brachte dann einige Tropfen

auf eine flache Metallscheibe und verdampfte sie. Die Scheibe wurde dann stufenweise der Ionisierungszelle genähert. Figur 7 gibt das Resultat wieder.

Ich versuchte nicht, die Strahlen senkrecht zur Scheibe zu erhalten. Das Experiment zeigt deutlich einen vollständigen Erfolg und beweist, daß die α-Strahlen aus der ersten Umwandlung bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur nur ungefähr 3,2 cm Luft durchdringen. Die Strahlen, welche weiter dringen, gehören späteren Umwandlungen an. Diese anderen Strahlen müßten zu gegebener Zeit auftreten, was auch der Fall ist. Bevor ich indessen diese Versuche mit dünnen Schichten beschreibe, müssen wir sehen, was von ihnen zu erwarten sein wird.

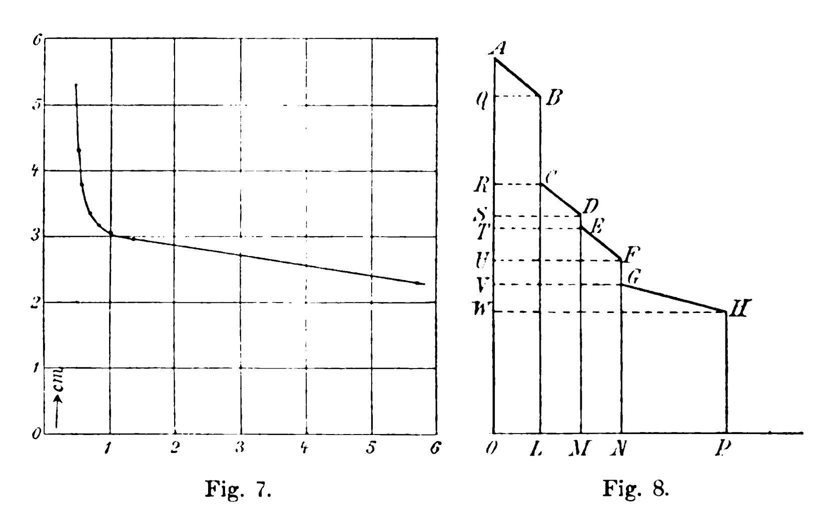


Fig. 7. Fig. 8.

Ist die Schicht dünn, und betrachtet man nur senkrechte Strahlen, dringen also die Strahlen aus der untersten Lage der Schicht eine Strecke weit in die Luft ein, so muß die Kurve, wie leicht ersichtlich, die in Figur 8 gezeichnete Gestalt annehmen. Daselbst ist

$$OL = LM = MN < NP \text{ und } AQ = RS = TU = VW.$$

Die Kurve berücksichtigt vier Umwandlungsstufen. Die erste (Radium in Emanation) ist stärker vertreten als die übrigen und hat die kürzeste Weglänge. Eine frisch präparierte Scheibe ist erst nach einigen Wochen im radioaktiven Gleichgewicht. Die übrigen drei Umwandlungen sind gleich stark vertreten, da sie einander so dicht folgen.

Zu den bei den Versuchen mit dicken Schichten erwähnten Fehlerquellen tritt hier noch die etwa vorhandene Ungleichmäßigkeit in der Tiefe der Schicht. Tatsächlich ist die Schicht kristallinisch, aber glücklicherweise sind die Kristalle anscheinend gleichmäßig dick, wie man unter dem Mikroskop sehen kann. Man kann daher nicht erwarten, die Ecken des Diagramms in einer experimentell gefundenen Kurve tatsächlich wiederzufinden.

Andererseits haben wir jetzt eine bessere Möglichkeit, die verschiedenen Strahlenbündel voneinander zu unterscheiden.

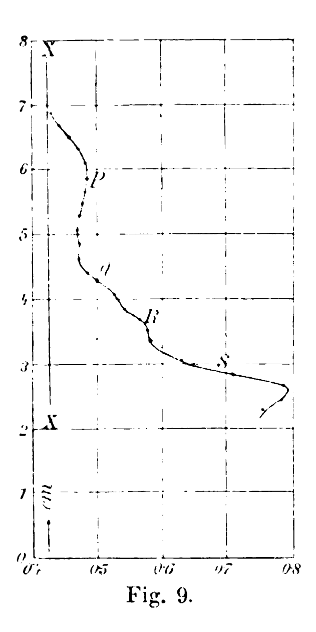


Fig. 9.

Man kann die Strahlen senkrecht erhalten, wenn man auf die Scheibe Bündel von Röhren aus dünner Kupferfolie mit vertikaler Achse aufsetzt.

In Figur 9 ist das Resultat eines derartigen Versuches wiedergegeben. (In dieser und den folgenden Figuren sind die Ionisationen nach einer willkürlichen Skala gemessen. Diese ist für alle Kurven einer und derselben Figur stets die gleiche, aber nicht von Figur zu Figur dieselbe.)

Wie man sieht, nähert sich die tatsächliche Kurve sehr nahe der erwarteten, und man kann sie wohl so deuten, daß sie darstellt: 1. die erste Umwandlung (Radium in Emanation) im Teil S; 2. die

drei anderen Umwandlungen *P*, *Q*, *R*, welche untereinander gleich sind, aber kleiner als der erste Teil, und welche bezw. die Weglängen 6,8 cm, 4,5 cm und 3,9 cm haben. Die Scheibe war sechs Tage vor dem Experiment präpariert worden. Wäre keine Emanation entwichen, so wären in dieser Zeit die Beträge der Umwandlungen *P*, *Q* und *R* auf $^2/_3$ bis $^3/_4$ desjenigen der Umwandlung *S* angewachsen, aber zweifellos war ein beträchtlicher Teil verloren gegangen. Die gerade Linie *XX* zeigt den Verlust in verschiedenen Entfernungen, wenn man ein Stück Papier über das Radium legt, um alle α-Strahlen abzuschneiden.

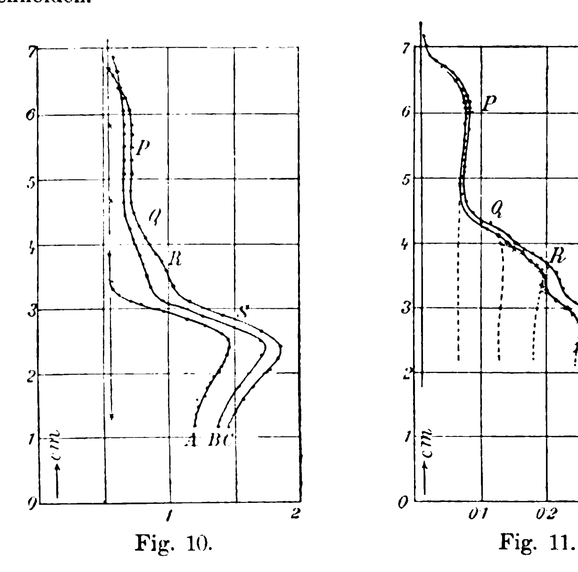


Fig. 10. Fig. 11.

Das allmähliche Anwachsen der Teile *P*, *Q* und *R* ist aus Figur 10 ersichtlich. Kurve *A* zeigt die Ionisierung, welche eine bestimmte Scheibe am Mittwoch, den 10. August hervorgerufen hat, Kurve *B* die Wirkung am Sonnabend, den 13. August, und Kurve *C* am Montag, den 15. August. In dieser Kurve ist der Teil *P* nicht gut wiedergegeben, weil der Strahlenkegel breit war und bei den größeren Weglängen nicht ganz in die Ionisationszelle hineinfiel.

Figur 11 zeigt die Ionisierungskurve einer etwa drei Monate alten Scheibe. Sie war des Emanationsvermögens dadurch beraubt worden, daß sie gleich nach der Bereitung zur Rotglut erhitzt worden war. Die Strahlenkegel waren sehr fein, und daher die Verluste sehr gering, so daß die Versuchsunregelmäßigkeiten im Verhältnis ungewöhnlich groß

waren. Die äußere Kurve wurde erhalten durch Messung des Verlustes in 30 Sekunden, die innere in 100 Sekunden. Sie wurden an verschiedenen Tagen aufgenommen, und ihre Ähnlichkeit zeigt, daß die allgemeine Gestalt der Kurve unzweideutig ist. Ich habe die Stellen angegeben, welche ich für die Grenzpunkte der vier Teile halte. Diese sind annähernd gleich.

Figur 12 zeigt die Wirkung, welche die Erhitzung einer Scheibe zur Rotglut ausübt. Kurve *A* gibt die Ionisation etwa 30 Stunden vor Beginn des Versuches wieder, Kurve *B* die Ionisation etwa eine halbe Stunde vor Beginn. Kurve *C* zeigt das Resultat der Erhitzung

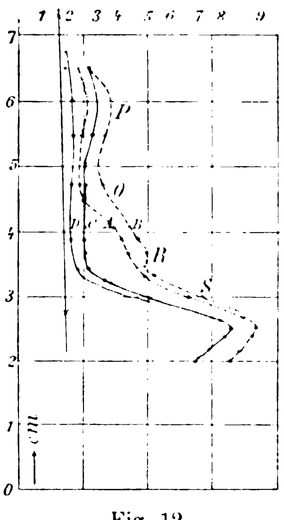


Fig. 12.

auf Rotglut und Kurve *D* die Ionisation nach Verlauf einer halben Stunde. Eine genauere Angabe der Zeiten ist überflüssig, da die Beobachtungen an jeder Kurve volle 20 Minuten in Anspruch nahmen. Man ersieht aus den Kurven, daß durch die Erhitzung die Teile *Q* (in der Fig. *O* statt *Q*) und *R* fortfallen und *P* dementsprechend abfällt. Daraus ergibt sich, daß *Q* und *R* die Beträge der Emanation und des ersten radioaktiven Produktes darstellen, während *P* das zweite Produkt wiedergibt. Das steht in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß das zweite Produkt eine durchdringungsfähigere Strahlung aussendet als das erste. Ob *Q* die Emanation ist und *R* das erste Produkt, oder umgekehrt, konnte ich nicht in befriedigender Weise feststellen.

Es bleibt noch ein beachtenswerter Zug all dieser Kurven für

dünne Schichten zu diskutieren. Es ist überall ersichtlich, daß die Ionisation mit der Entfernung zunehmen kann, und ich weiß dafür nur diese Erklärung, nämlich daß das α-Teilchen am Ende seiner Bahn eine größere ionisierende Kraft besitzt. Das kann daher rühren, daß gegen das Ende seiner Weglänge das Teilchen längere Zeit für den Durchgang durch jedes durchstrahlte Atom braucht, es kann aber auch die Folge davon sein, daß das Teilchen seine gerade Bewegungsrichtung verliert, sodaß es hin und her gestoßen wird und so neue Ionen erzeugt, ohne dabei seine Entfernung von der Strahlungsquelle erheblich zu vergrößern.

Aus obigem geht hervor, daß die Geschwindigkeit des α-Teilchens unterwegs fortgesetzt abnimmt. Nehmen wir in erster Annäherung an, daß die Energie der noch zu durchlaufenden Distanz proportional sei, und bezeichnen wir diese Distanz und die Geschwindigkeit mit s bezw. v, so erhalten wir

$$v = k\sqrt{s}.$$

Alle bisherigen Versuche, die Geschwindigkeit der α-Strahlen experimentell zu bestimmen, sind von der Voraussetzung ausgegangen, daß diese Geschwindigkeit längs der ganzen Bahn gleichförmig sei, und diese Voraussetzung trifft augenscheinlich nicht zu. Bei den Versuchen Rutherfords durchliefen indessen die α-Strahlen nur wenige Zentimeter Wasserstoff, also nur einen Bruchteil ihrer Weglänge in diesem Gase. Ihre Geschwindigkeit wird sich während eines solchen Weges nur wenig ändern. Selbst also, wenn meine Theorie sich als richtig erweisen sollte, würden die Versuche Rutherfords die Anfangsgeschwindigkeit gewisser Radiumstrahlen bestimmen.

Eine eigentümliche Erscheinung bei dem Becquerelschen Versuch war die Gestalt der Spur auf der photographischen Platte. Dieselbe zeigte in der Nähe des Radiums eine größere Krümmung als in weiterer Entfernung von demselben. Becquerel meinte, daß vielleicht während des Durchgangs des Teilchens durch das Magnetfeld die Masse zunehme oder die Ladung abnehme.

Es ist gewiß ermutigend, daß nach meiner Theorie ein derartiger Effekt bestehen müßte. Obschon nämlich der Weg eines α-Teilchens gegen das Ende seines Weges durch ein Magnetfeld hin infolge der Geschwindigkeitsabnahme stärker gekrümmt sein müßte, so würde doch die Ecke der Spur auf der Becquerelschen Platte am Ende eine geringere Krümmung aufweisen als am Anfang. Diese Linie ist nicht der Weg eines Strahles, sondern der Ort des End-

punktes für alle Strahlen. In der Figur 13 habe ich diesen Effekt übertrieben gezeichnet.

Die Figur soll deutlich machen, daß die punktierte Linie (der äußere Rand der Becquerelschen Spur und der eben erwähnte geometrische Ort) unten stärker gekrümmt ist als oben. Man kann dies leicht durch ein Modell zeigen, wenn man einen Draht in Gestalt eines Strahles biegt und ihn allmählich an zwei Nadeln vorbeizieht, welche die Punkte *A* und *B* repräsentieren.

Man kann sogar, aus den von Becquerel mitgeteilten Figuren rückwärts schließend, angenähert zeigen, daß der wirkliche Strahlengang mit der Theorie im Einklang steht. Die ganze Wirkung ist sehr schwach und läßt sich durch kein Diagramm von mäßigem Format graphisch darstellen. Ich habe indessen ein solches in großem Maßstabe ausgeführt.

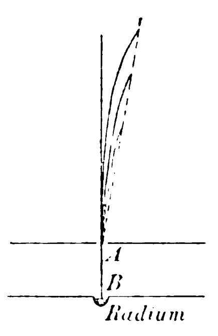


Fig. 13.

Die vorliegende Arbeit scheint schließlich im ganzen, so weit es angeht, die Arbeit von Rutherford und Soddy über radioaktive Umwandlung zu bestätigen. Ferner scheint aus ihr hervorzugehen, daß die α-Teilchen aus allen vier Umwandlungen, von der Geschwindigkeit abgesehen, in jeder Hinsicht die gleichen sind, daß aber jeder Umwandlung eine besondere Geschwindigkeit zukommt, was darauf schließen läßt, daß die Aussendung des Teilchens das Ergebnis des Auftretens einer Reihe gewisser scharf bestimmter Bedingungen in dem Atom ist. Diese Bedingungen sind für jeden Zerfall der Atome irgend einer Substanz genau dieselben, aber von Substanz zu Substanz verschieden. Die Arbeit zeigt auch, daß das α-Atom eine geradlinige Bahn verfolgt, einerlei, auf was es trifft, bis durch fortgesetzte Ionisierung seine Energie bis zum Äußersten verausgabt ist, und daß die Ionisierung proportional ist der durchlaufenen Entfernung, außer gegen das Ende der Bahn des Atoms hin.

Es läßt sich aus diesen Versuchen noch ein weiterer Schluß ziehen, den ich meine, wenigstens versuchsweise aufstellen zu dürfen.

Strutt hat gezeigt, daß die Durchdringungsfähigkeit des α-Teilchens in erster Annäherung der Dichte der durchstrahlten Materie umgekehrt proportional ist, und Rutherford hat nachgewiesen, daß die gesamte Ionisierung von der Natur der Materie unabhängig ist. Da wir nun sehen, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die gesamte Energie des Teilchens durch Ionisation „absorbiert" wird, läßt sich der ganze Sachverhalt so darstellen. Wird ein α-Teilchen durch Materie hindurch ausgeschleudert, so hängt die Gesamtzahl der gebildeten Ionen nur ab von der Anzahl der in der durchstrahlten Materie vorhandenen Elektronen, und die zur Bildung jedes Paares erforderliche Energie ist stets dieselbe und hat nichts zu tun mit irgend welcher besonderen Art, in der sich die Elektronen zu Atomen zusammenlagern. Es kann daher nicht richtig sein, zu sagen, daß das Atom ionisiert wird. Es wird vielmehr irgend ein Bestandteil des Atoms ionisiert, welcher für alle Atome sehr nahezu derselbe ist, und der Einfluß der atomischen Lagerung kann nur eine sekundäre Bedeutung haben, wie das Strutt gefunden hat. Mit anderen Worten: Der Sachverhalt deutet auf das Vorhandensein einer Atomstruktur hin, derart, daß das Atom aus einer Anzahl von Unteratomen zusammengesetzt ist, wobei alle Unteratome gleich oder nahezu gleich sind. Bekanntlich schleudern gewisse radioaktive Stoffe α-Teilchen aus, und zwar alle die gleichen. Diese können unter der Wirkung von Zusammenstößen ionisiert werden. Kann nicht das α-Teilchen, oder irgend ein Submultiplum desselben, oder irgend ein von ihm nicht sehr verschiedenes Teilchen bei der Zusammensetzung aller Atome eine bedeutende Rolle spielen? Kann nicht von diesem bei dem Ionisationsvorgange das Elektron losgerissen werden? Und können wir nicht in diesem Umstand eine Erklärung finden für die Tendenz nach ganzen Zahlen, welche bei den Atomgewichten besteht?

Bei der ganzen hier beschriebenen Experimentaluntersuchung, war ich so glücklich, Herrn R. Kleemann zum Mitarbeiter zu haben. Derselbe hat einen wesentlichen Anteil an der Ausführung und Berechnung der zahlreichen Beobachtungen und hat mich dauernd durch wertvolle Hilfe und Ratschläge unterstützt.

Adelaide, November 1904.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 31. Dezember 1904.)

Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle[1]).

Von **Richard Schenk.**

I. Die Elektrizitätszerstreuung in der atmosphärischen Luft.

Die Messungen der Elektrizitätszerstreuung wurden nach der von Elster und Geitel[2]) gegebenen Methode mit dem von ihnen konstruierten Apparat ausgeführt. Bemerken möchte ich, daß die Beobachtung der Aluminiumblättchen mit Hilfe ihrer Spiegelablesung geschah. Die Eichung des Elektroskops wurde mit zwei Latimer-Clark-Batterien von je 100 Elementen ausgeführt und im Laufe der Untersuchungen zur Kontrolle mehrmals wiederholt. Die Ladung des Zerstreuungskörpers wurde mittels einer Zambonischen Säule bewirkt.

Anfänglich wurde die Elektrizitätszerstreuung an verschiedenen Stellen des Instituts, des Institutshofes und des vor dem Institut liegenden Paradeplatzes gemessen, vom Januar 1904 ab regelmäßig in dem nördlich vom Institut gelegenen Garten, den mir Herr Prof. Dr. Dorn freundlichst zur Verfügung stellte.

Die Berechnung der Beobachtungen wurde nach Riecke[3]) ausgeführt. Sei e das (etwa 5 Minuten nach erfolgter Ladung abgelesene) anfängliche Potential, δe die auf 1 Minute umgerechnete Abnahme desselben, so ist der „Zerstreuungskoeffizient“ definiert durch $100 \frac{\delta e}{e}$; er werde mit a^- bezw. a^+ bezeichnet, je nachdem der Zerstreuungskörper — oder + geladen war.

Es wurde mit und ohne Schutzzylinder beobachtet, die Zerstreuungskoeffizienten verhielten sich im Mittel wie 0,57 : 1.

Im Garten geschahen die Messungen sowohl im Freien als auch in einer Laube[4]), die, wenn man so sagen darf, einen Käfig re-

1) Auszug aus der Hallenser Dissertation.

2) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. **1**, 11, 1899; Ber. d. Wiener Akademie **111**, **IIa**, 946ff, 1902.

3) Riecke, Münchener Sitzungsber., M. Ph. Kl. 1903, Heft II.

4) Die etwa 2 m hohe bedachte Laube hat 80 cm hohe feste Wände, vom Boden gerechnet, von da ab Stacket bis zum Dache, hat etwa 4 qm Grundfläche und ist mit Ausnahme des Eingangs völlig mit wildem Wein bewachsen.

präsentierte. Hier mußten die Zerstreuungskoeffizienten nach den Erfahrungen Elsters und Geitels größere Werte annehmen, als wie im Freien. Diese Annahme wurde durch die Messungen bestätigt.

In der Zeit vom 14. Januar bis 1. Juli 1904 wurde die Elektrizitätszerstreuung 71 mal gemessen, bei den verschiedensten Witterungsverhältnissen und zu den verschiedensten Tageszeiten.

(Siehe Tabelle I, Seite 21—24).

Die Durchschnittswerte der Zerstreuungskoeffizienten waren:

In der Laube $a^- = 1{,}460$ $a^+ = 1{,}356$ $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}086$.

Im Freien $a^- = 1{,}281$ $a^+ = 1{,}181$ $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}085$.

Die Werte in der Laube sind um 12 Proz. größer als die Werte im Freien.

Als Extremwerte erhielt ich im Freien ein Maximum von $a^- = 2{,}88$ und $a^+ = 2{,}74$ am 28. Juni bei konstantem Luftdruck von 758,8 mm, schlechtem Wetter, völlig bedecktem Himmel und starkem Westwind; ein Minimum von $a^- = 0{,}105$ und $a^+ = 0{,}101$ am 25. Januar, bei schlechtem Wetter, sehr dichtem Nebel, sinkendem Luftdruck, Ostwind von der Stärke 0 und einer etwa 2 cm hohen Schneedecke über dem Boden. Für die Laube lagen die Verhältnisse ähnlich.

Von der Temperatur der Luft waren die Zerstreuungswerte unabhängig, abhängiger waren sie von den Luftdruckmessungen. Durch Mittelbildung erhielt ich:

Höhe d. Barometerst.	unter 745 mm	745-755 mm	755-765 mm	über 765 mm
Mittelwert für a^-	1,67	1.39	1,21	0.46
Mittelwert für a^+	1,50	1,29	1.12	0,38
Anzahl der Beobacht.	7	24	34	4

Hieraus ergibt sich eine deutliche Abnahme der mittleren Zerstreuungswerte mit wachsendem Luftdruck. Mit wachsender Windstärke wurde auch ein Wachsen der Zerstreuung beobachtet.

Hinsichtlich der Windrichtungen ist zu sagen, daß die großen Zerstreuungswerte bei westlichen, die kleinen bei östlichen Winden erreicht wurden. Wahrscheinlich hat dies seinen Grund allein in der Lage des Beobachtungsortes; das Institut liegt ziemlich am Westrande der Stadt, westliche Winde tragen die Luft in noch leidlich rauch-

Tabelle I.

Datum	Stunde	In der Laube			Im Freien			Meteorologische Angaben			
		$a-$	$a+$	$\frac{a-}{a+}$	$a-$	$a+$	$\frac{a-}{a+}$	Therm.	Barometer	Wind	Wetter
14. I.	10^{30}—12	1,09	0,99	1,10	0,98	0,81	1,20	+ 6,5°	736,7	SW 1½	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
14. I.	3—4	2,51	2,46	1,02	2,05	2,03	1,01	+ 5,7°	735,9	SW 2½	Klar, teilw. bedeckt.
15. I.	11—12	2,53	2,29	1,10	2,18	2,06	1,05	+ 3,1°	742,9	SW 2	Klar, fast ganz bedeckt.
16. I.	4—5	1,17	1,08	1,08	1,15	1,11	1,04	+ 3,3°	745,5	SW 1½	Trübe, teilw. bedeckt.
18. I.	12—1	2,39	1,95	1,23	Schneefall			+ 1°	758,1—756,6	SW 1	Trübe, ganz bedeckt.
19. I.	12—1	0,65	0,48	1,35	0,47	0,38	1,21	— 1°	767,3	NO ½	Klar, unbed., Schneedecke 6 cm.
20. I.	11—12	0,38	0,34	1,13	0,52	0,45	1,17	— 2°	770,8—770,3	NO 1	Trübe, ganz bedeckt, Schneedecke.
22. I.	12—1	0,60	0,46	1,31	0,36	0,24	1,50	— 0,7°	771,5—771,8	NW 0	Trübe, ganz bedeckt, leichter Nebel.
23. I.	3—4	0,82	0,77	1,06	0,48	0,45	1,08	— 0,4°	770,5	SW 1	Klar, unbed., Schneedecke 2 cm.
25. I.	11—12	—	—	—	0,105	0,101	1,04	— 3,3°	762,0—760,8	O 0	Trübe, ganz bed., dichter Nebel, 2 cm Schneed.
26. I.	10—11	0,53	0,67	0,79	leicht. Niederschlag			— 2,9°	764,0	SW ½	Trübe, ganz bedeckt, leichter Nebel.
26. I.	10—11	0,50	0,62	0,81	h. Schnee, h. Regen			— 2,9°	764,0	SW ½	do. do.
26. I.	2^{30}—3^{30}	1,75	1,40	1,25	1,66	1,21	1,37	— 2,2°	763,2—763,5	SW ½	Klar, fast ganz bedeckt, Schneedecke 0,5 cm.
27. I.	2^{30}—3^{30}	1,20	0,79	1,53	0,69	0,44	1,57	— 1°	760,3—760,0	SW 1	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
28. I.	10—11	1,91	1,16	1,60	0,48	0,31	1,55	— 2,2°	762,2—762,0	SW 1	do. do.

Datum	Stunde	In der Laube			Im Freien			Meteorologische Angaben			
		$a-$	$a+$	$\frac{a-}{a+}$	$a-$	$a+$	$\frac{a-}{a+}$	Therm.	Barometer	Wind	Wetter
29. I.	10—11	0,67	0,59	1,13	0,61	0,53	1,16	+ 2°	760,3	SW 2	Trübe, bedeckt.
30. I.	2^{30}—3^{30}	—	—	—	0,65	0,62	1,05	+ 4°	758,1—757,6	SW 1	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
1. II.	10—11	0,49	0,45	1,09	0,37	0,32	1,16	+ 1°	748,3—747,9	SW 1	do. do.
17. II.	2—3	—	—	—	1,04	0,82	1,26	+ 5,5°	732,1	SSW 2	do. do.
4. III.	3—4	—	—	—	0,45	0,35	1,29	+ 1,7°	756,4—756,7	SW 0	Trübe, ganz bedeckt, leichter Nebel.
5. III.	2^{30}—3^{30}	—	—	—	0,56	0,40	1,39	+ 2°	756,8—757,3	ONO 1½	do. do.
7. III.	7^{30}—8^{30}	—	—	—	0,66	0,54	1,23	+ 2,1°	756,3—756,1	O 2	Trübe, ganz bedeckt.
15. III.	7^{30}—8^{30}	—	—	—	0,61	0,62	0,98	+ 2°	750,0—749,6	SW 0	do. do.
15. III.	2^{30}—3^{30}	—	—	—	1,62	1,42	1,14	+ 5,4°	751,7	SW 1—0	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
22. III.	10—11	0,44	0,41	1,08	leichter Regen			+ 5,4°	757,7—758,6	NW 0	Trübe, ganz bedeckt.
30. III.	11—12	2,55	2,17	1,18	leichter Regen			+ 8°	739,0—737,9	W ½	Klar, ganz bedeckt.
31. III.	2^{30}—3^{30}	1,02	0,95	1,08	0,83	0,92	0,92	+ 6,8°	749,5	N ½	Klar, wenig bedeckt, Sonnenschein.
1. IV.	6^{0}—7^{0}	—	—	—	2,42	1,91	1,27	+ 6,7°	762	SW ½ bis 2½	Klar, Cumulus. Kleine Böen. Gewitterstim.
5. IV.	9^{30}—10^{30}	1,79	1,52	1,18	1,14	1,19	0,98	+ 11,4°	760	SW 2	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
8. IV.	3—4	2,60	2,51	1,04	2,17	2,13	1,02	+ 8,5°	752,6—752,4	W 3	do. do.
21. IV.	4—5	1,31	1,17	1,12	0,96	0,90	1,07	+ 15°	752,0—751,5	NO 0	Trübe, schwül., bedeckter Himmel.
28. IV.	2^{30}—3^{30}	1,99	2,14	0,93	2,22	2,07	1,07	+ 12°	756,3—756,0	W 2	Klar, ganz bed., Gewitterstimmung.

29. IV.	2^{30}—3^{30}	3,19	3,15	1,01	2,70	2,54	1,06	+ 12°	756,9—756,3	W	1½	Klar, ganz bed., Gewitterstimmung.
31. IV.	10—11	1,88	1,81	1,04	leichter Regen			+ 11°	756,5—756,0	SW	1	Trübe, ganz bed.
1. V.	8—9	0,523	0,522	1,002	0,88	0,80	1,10	+ 12°	756,1	SSW	0	Trübe, ganz bed., leichter Nebel.
1. V.	10—11	0,84	0,78	1,07	0,94	0,89	1,05	+ 13,5°	756,1	OSO	½	Klar, teilw. bed.
1. V.	12—1	1,04	0,98	1,06	0,76	0,74	1,02	+ 16°	757,1	SO	½	Klar, unbed., Sonnenschein.
2. V.	8^{30}—9^{30}	2,06	1,86	1,11	1,81	1,68	1,07	+ 14,3°	755,5	SW	1	Klar, teilw. bed.
2. V.	11—12	1,51	1,57	0,96	1,35	1,50	0,90	+ 16°	754,3	SW	1½	Klar, unbed., Sonnenschein.
2. V.	2—3	1,63	1,61	1,02	1,88	1,86	1,01	+ 15,7°	753,8	SW	2	do. do.
2. V.	4—5	1,63	1,49	1,10	1,60	1,36	1,15	+ 15,7°	753,0	SW	2	do. do.
2. V.	6—7	2,19	2,07	1,06	2,12	1,97	1,07	+ 14,0°	752,6	SW	1½	Klar, teilw. bed., Sonnenschein.
3. V.	7—8	1,23	1,20	1,06	1,27	1,31	0,97	+ 8,5°	752,7	W	½	do. do.
3. V.	9^{30}—10^{30}	1,46	1,37	1,07	1,28	1,35	0,95	+ 9,4°	752,8	SW	1	Klar, wenig bed.
3. V.	11^{30}—12^{30}	1,59	1,66	0,96	1,32	1,36	0,97	+ 11,9°	753,9	SW	1½	do. do.
3. V.	2^{30}—3^{30}	1,78	1,77	1,006	1,66	1,64	1,01	+ 12,4°	755,6	WSW	1	Klar, unbed., Sonnenschein.
4. V.	9—10	0,75	0,79	0,95	0,566	0,543	1,04	+ 8°	753,5—753,2	SO	½	Trübe, ganz bed.
4. V.	11^{30}—12^{30}	0,98	0,80	1,11	0,60	0,59	1,02	+ 8,7°	752,8—752,3	OSO	½	Klar, ganz bed.
5. V.	2—3	1,52	1,40	1,08	1,46	1,30	1,12	+ 10,2°	755,0	NW	1	Klar, unbed., Sonnenschein.
6. V.	12—1	1,51	1,30	1,15	1,67	1,37	1,22	+ 14,3°	750,0—749,9	SSO	½	do. do.
6. V.	2^{30}—3^{30}	1,11	1,17	0,95	1,33	1,34	0,996	+ 14,4°	748,9—748,2	SSO	½	do. do.
7. V.	9—9^{30}	1,35	1,23	1,10	Regen			+ 8,2°	747,0	SW	0	Ganz bed.
7. V.	2—3	1,15	1,04	1,10	1,44	1,20	1,19	+ 10,8°	747,7	SW	0	Klar, teilw. bed., Sonnenschein.

Datum	Stunde	In der Laube			Im Freien			Meteorologische Angaben			
		$a-$	$a+$	$\frac{a-}{a+}$	$a-$	$a+$	$\frac{a-}{a+}$	Therm.	Barometer	Wind	Wetter
13. V.	10—11	1,00	0,83	1,19	0,87	0,79	1,11	+ 11,3°	756,6	S 0	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
14. V.	9³⁰—10³⁰	1,06	0,99	1,07	1,17	1,10	1,06	+ 15°	762,6—762,2	S 0	do. do.
16. V.	8—9	1,72	1,74	0,99	1,60	1,65	0,97	+ 13°	758,3	W ½	do. do.
16. V.	11—12	1,31	1,19	1,11	1,16	1,09	1,06	+ 15,6°	758,3	W ½	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
17. V.	10³⁰—11³⁰	1,11	1,03	1,08	0,96	0,84	1,14	+ 19°	755,6—755,2	S ½	do. do.
20. V.	2—3	1,40	1,46	0,95	1,08	1,06	1,02	+ 11,2°	757,0—756,3	W 1½	do. do.
21. V.	7—8	1,02	0,90	1,13	0,79	0,76	1,04	+ 8°	759,5	ONO 0	do. do.
22. V.	6³⁰—7³⁰	1,50	1,35	1,11		Regen		+ 10°	756,9—756,6	SW 0	Ganz bedeckt.
4. VI.	11—12	0,79	0,73	1,08	0,86	0,76	1,14	+ 13,8°	755	N ½	Fast klar, wenig bedeckt, Sonnenschein.
21. VI.	11—12	1,98	2,07	0,98	2,23	2,12	1,04	+ 17,7°	756,9—756,6	W 1	do. do.
22. VI.	10—11	1,66	1,64	1,01	1,95	1,93	1,01	+ 14°	763,9—763,7	WSW 1½	Klar, fast ganz bedeckt.
24. VI.	2—3	1,33	1,25	1,06	1,41	1,25	1,23	+ 15°	756,1—755,7	W 0	Klar, fast ganz bedeckt.
25. VI.	3—4	1,88	1,62	1,16	1,93	1,68	1,15	+ 13°	744,0—743,8	SW 2½	Klar, teilweise bedeckt, zeitweise Sonnenschein.
26. VI.	3—4	2,15	2,11	1,02	2,50	2,38	1,05	+ 14°	750,2	WSW 2½	do. do.
27. VI.	2—3	2,64	2,46	1,07	2,47	2,32	1,07	+ 14,2°	754,8	W 1	do. do.
28. VI.	3—4	2,92	2,68	1,09	2,88	2,74	1,05	+ 12,6°	755,6	W 2½	Klar, ganz bedeckt.
30. VI.	3—4	1,73	1,61	1,08	1,48	1,38	1,07	+ 16,4°	758,8	ONO 0	Klar, unbedeckt, Sonnenschein.
1. VII.	3—4	1,56	1,41	1,11	1,29	1,25	1,04	+ 20°	753,5	SO 0	do. do.

und staubfreiem Zustand am Institut vorbei; bei östlichen Winden hingegen streicht die Luft über die ganze Stadt hinweg und büßt infolge des Straßenstaubes — Ionen werden an Staub gebunden und daher unbeweglich —, des Rauches der vielen Schornsteine und ähnlicher Dinge viel von ihrer entladenden Wirkung ein. Ähnliche Erfahrungen machten Elster und Geitel in Wolfenbüttel und Wesendonk in Berlin.

Eine Abhängigkeit der Zerstreuung von dem relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft vermochte ich nicht festzustellen, wohl aber eine solche von der Transparenz der Luft; je klarer die Luft, desto größer waren die Zerstreuungskoeffizienten. Die kleinsten Werte für diese überhaupt erhielt ich bei so dichtem Nebel, daß ich in mehr als 20 m Entfernung nichts mehr sehen konnte. Erwähnung verdient vielleicht noch die Tatsache, daß in der Zeit vom 19. bis 26. Januar, wo eine mehrere Zentimeter hohe Schneedecke über dem Erdboden lag, die Zerstreuungswerte einen sonst nicht wieder erreichten Tiefstand einnahmen bei gleichzeitig hohem Luftdruck, während die größeren Werte an Tagen mit Gewitterstimmung oder ausgesprochener Haufenwolkenbildung erzielt wurden. Diese Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit den von Czermak[1]) für Innsbruck gefundenen. Bei den monatlichen Durchschnittswerten der Zerstreuung im Freien erhielt ich ein Minimum im Januar mit $a^- = 0{,}885$ und $a^+ = 0{,}767$, ein Maximum im Juni mit $a^- = 1{,}968$ u. $a^+ = 1{,}838$.

Interessant sind auch die Werte, die sich bei den Messungen der Elektrizitätszerstreuung in Bad Dürrenberg ergaben, wo große Gradierwerke, die aus radioaktiven Soolquellen gespeist werden, stehen. Ich beobachtete hier die Zerstreuung am Nachmittag des 23. Juni bei NW. 2, klarer Luft, bedecktem Himmel (Cumuluswolken) und am Vormittag und Mittag des 1. Juli bei NO. 0, konstantem schönem Wetter, unbedecktem Himmel und Sonnenschein. Die Messungen wurden an verschiedenen Stellen des Gradierwerkes, die im beigefügten Lageplan durch Kreuz mit Datum angegeben sind, in unmittelbarer Nähe des Werkes, und zwar jedesmal auf der Windseite und im Windschatten, vorgenommen und zeitigten folgende Resultate:

Gradierwerk III. 23. Juni. Ostseite: Windschatten $a^- = 3{,}094$; $a^+ = 3{,}066$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}009$;

1) Czermak, Phys. Zeitschr. 4, 271, 1903.

Gradierwerk III. 23. Juni. Westseite: Windseite $a^- = 2{,}498$; $a^+ = 2{,}461$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}015$.

Gradierwerk II. 1. Juli. Westseite: Windschatten $a^- = 1{,}338$; $a^+ = 1{,}277$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}048$;

" " Ostseite: Windseite $a^- = 1{,}285$; $a^+ = 1{,}350$; $\frac{a^-}{a^+} = 0{,}952$.

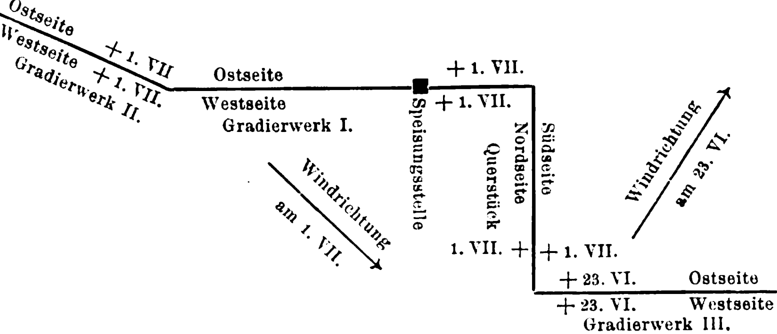
Querstück " Südseite: Windschatten $a^- = 1{,}557$; $a^+ = 1{,}431$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}090$;

" " Nordseite: Windseite $a^- = 1{,}713$; $a^+ = 1{,}537$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}114$.

Gradierwerk I. 1. Juli. Westseite: Windschatten $a^- = 2{,}158$; $a^+ = 1{,}929$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}119$;

" " Ostseite: Windseite $a^- = 2{,}133$; $a^+ = 1{,}932$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}104$;

Institutsgarten. 1. Juli (als Vergleich): $a^- = 1{,}29$; $a^+ = 1{,}25$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}04$.



Bei sehr geringer Luftbewegung ergab sich kein Unterschied zwischen Windseite und Windschatten, wie ja auch nicht anders zu erwarten stand. Bei mittlerer Windstärke ist schon ein deutlicher Unterschied zu bemerken, die Werte im Windschatten sind jetzt um 25 Proz. größer als die auf der Windseite. Ganz besonders aber in-

teressant ist die Änderung der Zerstreuungswerte mit der Entfernung von der Speisungsstelle des Gradierwerkes. Die Speisung erfolgt, wie schon bemerkt wurde, aus radioaktiven Soolquellen. An dieser Speisungsstelle nun ergaben sich die größten Zerstreuungskoeffizienten; kleiner waren sie schon beim Querstück in etwa 90 Meter Entfernung von der Speisungsstelle, am kleinsten beim Gradierwerk II in 160 Meter Entfernung; doch auch hier waren die Werte immer noch merklich größer, als die 2 Stunden später im Institutsgarten beobachteten.

Diese Beobachtungen zeigen gutes Übereinstimmen mit der von Himstedt[1]) gefundenen Erscheinung, daß Quellwasser, das direkt an der Quelle aufgefangen, sich stark aktiv erwies, 50 Meter von der Quelle entfernt, bereits einen Teil seiner Aktivität und 200 Meter entfernt diese ganz eingebüßt hatte, ebenso mit der von Wallstabe[2]) gefundenen Tatsache, daß aktive Flüssigkeiten Emanation ausgeben.

II. Drahtaktivierungen.

Abwechselnd wurden zwei gleiche Kupferdrähte von je 10 m Länge und 0,6 mm Durchmesser im Garten ausgespannt (isoliert[3]) aufgehängt) und von einem Zimmer des Erdgeschosses des Instituts 2 Stunden lang auf einem Potential von 2500 Volt gehalten, um im Rahmen der von Elster und Geitel als geeignet empfohlenen Maße[4]) zu bleiben.

Als Elektrizitätsquelle benutzte ich eine Influenzmaschine, die durch einen wassergekühlten Heißluftmotor getrieben wurde, der 2 Stunden gleichmäßig ruhig lief und dessen Geschwindigkeit sich durch eine Bremsvorrichtung regulieren ließ.

Ein Braunsches Elektrometer, dem eine große Leydener Flasche parallel geschaltet war, um das Potential gleichmäßiger zu gestalten, diente zur Kontrolle der Höhe des Potentials, ein Goldblattelektroskop zur Prüfung des Vorzeichens.

Der aktivierte Draht wurde, um einen weitmaschigen Zylinder aus verzinktem Eisendraht gewickelt, in den Schutzzylinder des Elektroskops eingeführt, der nun auch unten bis auf eine zentrale Öffnung (für den Stiel des Zerstreuungskörpers) verschlossen war.

Von dem während 15 Minuten erhaltenen Potentialabfall wurde

1) Himstedt, Ber. d. naturf. Ges. z. Freiburg, Bd. XIV, 181 ff., 1903.
2) Wallstabe, Diss. Halle 1903, S. 26.
3) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 3, 305, 1902.
4) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 4, 96, 1902.

der in gleicher Zeit vorher ohne Draht erhaltene abgezogen und aus der Differenz die „Aktivierungszahl“ A nach Elster und Geitel[1]) berechnet, welche den Potentialverlust, bezogen auf 1 m Draht und 1 Stunde in Volt angibt.

A wird noch von den Abmessungen des Zerstreuungsraumes abhängen, der hier 14 cm Höhe, 19 cm Durchmesser und etwa 4000 ccm Inhalt hatte.

Nebenstehende Tabellen II und III enthalten die Ergebnisse.

Im Mittel war

für negatives Potential $A = 14{,}03$,

„ positives Potential $A = 1{,}18$.

Die Aktivierung bei negativem Potential war also ungefähr 12 mal so stark als die bei positivem Potential. Bei negativem Potential ergaben sich als Extremwerte ein Minimum von $A = 3{,}96$ bei sehr hohem Barometerstand und Ansteigen des Luftdrucks, ein Maximum von $A = 31{,}12$ bei mittlerem konstantem Luftdruck. Eine Abhängigkeit der Aktivierungszahlen von Windrichtung, Windstärke, Transparenz der Luft, Bewölkung des Himmels und relativem Feuchtigkeitsgehalt der Luft vermochte ich nicht festzustellen; hingegen ergibt sich ein Zusammenhang zwischen den Werten von A und den Mittelwerten von a^-. Die Mittelwerte von a^- steigen deutlich mit zunehmenden A.

Aktivierungszahl A zwischen	0—10	10—15	über 15
Mittelwert von a^-	0,65	1,0 etwa	1,5 etwa
Anzahl der Beobachtungen	9	11	9

In dieser Hinsicht stehen meine Beobachtungen mit den von Gockel[2]) in Freiburg (Schweiz) gefundenen Resultaten in guter Übereinstimmung, in anderer Beziehung weniger gut. Während Gockel bei hohem Luftdruck und Ansteigen des Luftdrucks seine größten Aktivierungszahlen findet, erhalte ich dann gerade die kleinsten Werte (20. und 22. Januar). Überhaupt erhielt ich meine großen Aktivierungszahlen fast stets bei sinkendem Luftdruck, die kleinen hingegen beim Wachsen des Luftdrucks. Insofern stimmen meine Resultate mit den Angaben Elsters und Geitels[3]) überein und helfen ihre Annahme, daß der größte Teil der in der Atmosphäre

1) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 3, 305, 1902; Phys. Zeitschr. 4, 96, 1902.

2) Gockel, Phys. Zeitschr. 5, 591 ff., 1904.

3) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 4, 96, 1902.

Tabelle II.

1. Drahtaktivierungen mit negativem Potential.

Datum	Stunde	A	Im Freien		Barometer	Wind	Wetter
			$a-$	$a+$			
14. I.	10—12	6,16	0,98	0,81	736,7	SW 1½	Unbed., klar.
14. I.	2^{30}—4^{30}	14,52	2,05	2,03	734,9	SW 2½	Teilw. bed., klar.
15. I.	10^{30}—12^{30}	16,12	2,18	2,06	742,6—743,2	SW 2	Fast völlig bed., trübe.
16. I.	3^{30}—5^{30}	8,20	1,15	1,11	745,5	SW 1½	Teilw. bed., trübe.
18. I.	11^{30}—1^{30}	21,24	Schneefall		758,1—756,6	SW 1	G. bedeckt, trübe.
19. I.	11^{30}—1^{30}	7,80	0,47	0,38	767,3	NO ½	Unbed., klar.
20. I.	10^{30}—12^{30}	5,36	0,52	0,45	770,8—770,3	NO 1	Bedeckt, trübe.
22. I.	11^{30}—1^{30}	3,96	0,36	0,24	771,5—771,8	NW 0	G. bed., trübe, leicht. Nebel.
23. I.	2^{30}—4^{30}	12,24	0,48	0,45	770,5	SW 1	Unbed., klar.
25. I.	10^{15}—12^{15}	10,72	0,105	0,101	762,0—760,8	O 0	Dichter Nebel, trübe.
26. I.	9^{30}—11^{30}	14,76	Feiner Niederschlag, halb Schnee, halb Regen		764,0	SW ½	Trübe, leichter Nebel.
27. I.	2—4	19,48	0,69	0,44	763,3—763,0	SW 1	Unbed., klar.
28. I.	9^{30}—11^{30}	18,16	0,48	0,31	762,2—762,0	SW 1	„ „

Datum	Stunde	*A*	Im Freien		Barometer	Wind	Wetter
			a−	*a*+			
29. I.	9^{30}—11^{30}	31,12	0,61	0,53	760,3	SW 2	Bed., ein wenig trübe.
30. I.	2^{15}—4^{15}	13,20	0,65	0,62	758,1—757,6	SW 1	Unbed., klar.
1. II.	10—12	14,88	0,37	0,32	748,3—747,9	SW 1	„ „
17. II.	2—4	14,00	1,04	0,82	732,1	SSW 2	„ „
4. III.	2^{30}—4^{30}	13,20	0,45	0,35	756,4—756,7	SW 0	Bed., trübe, leicht. Nebel.
5. III.	2^{15}—4^{15}	6,24	0,56	0,40	756,8—757,3	ONO 1½	G. bed., etwas trübe.
7. III.	7—9	6,92	0,66	0,54	756,3—756,1	O 2	Bed., nahezu klar.
15. III.	7^{30}—9^{30}	27,40	0,61	0,62	750,0—749,6	SW 0	„ „ „
15. III.	2—4	14,12	1,62	1,64	751,7	SW 1	Wenig bed., klar.
22. III.	9^{30}—11^{30}	5,12	leichter Regen		757,7—758,6	NW ½	G. bed., trübe.
30. III.	10^{30}—12^{30}	23,92	leichter Regen		739,0—737,9	SW 1	Trübe, bedeckt.
31. III.	2^{15}—4^{15}	5,12	0,83	0,92	749,5	N ½	Fast unbed., klar.
8. IV.	2^{30}—4^{30}	12,80	2,17	2,13	752,6—752,4	W 2½	Unbed., klar.
28. IV.	2^{15}—4^{15}	14,90	2,22	2,07	756,3—756,0	W 2	G. bed., trübe, schwül.
29. IV.	2^{15}—4^{15}	20,12	2,70	2,54	756,9—756,3	W 1½	G. bed., schwül, nicht bes. klar.
30. IV.	9^{30}—11^{30}	25,04	feiner Regen		756,5—756,0	SW 1	G. bed., etwas trübe.

Tabelle III.

2. Drahtaktivierungen mit positivem Potential.

Datum	Stunde	A	Im Freien		Barom.	Wind	Wetter
			$a-$	$a+$			
26. I.	2—4	1,12	1,06	1,21	763,2 bis 763,5	SW ½	G. bed., klar.
1. V.	7^{30}—9^{30}	1,36	0,88	0,80	756,1	SSW 0	G. bed., trübe, leicht. Nebel.
1. V.	10—12	1,72	0,94	0,89	756,1	OSO ½	Wenigbed., klar.
2. V.	8—10	0,96	1,81	1,68	755,0	SW 1	Teilw. bed., klar.
2. V.	11—1	1,00	1,35	1,50	754,3	SW 1½	Unbed., klar.
3. V.	6^{45}—8^{45}	1,16	1,27	1,31	752,7	W ½	Bed., klar.
3. V.	9^{30}—10^{30}	0,96	1,28	1,35	752,8	SW 1	Wenigbed., klar.

vorhandenen radioaktiven Emanation aus dem Boden stammt, befestigen.

Interessant ist der 15. März: von 7^h 30—9^h 30 a. M. habe ich bei sinkendem Luftdruck (750—749,6) die hohe Aktivierungszahl $A = 27{,}40$, am frühen Nachmittag von 2^h—4^h, nachdem inzwischen das Barometer um **2 mm** auf 751,7 gestiegen ist, nur noch $A = 14{,}12$ bei sonst nahezu gleichen Witterungsbedingungen.

In keinem Einklang stehen meine Resultate bei positivem Potential mit denen Elster und Geitels. Wie sie mitteilen[1]), ließ ein von ihnen exponierter, auf positivem Potential gehaltener Platindraht von 13 m Länge in Übereinstimmung mit ihren früheren Versuchen eine unzweideutige Aktivierung nicht erkennen. Meine Drahtaktivierungen sind, wie schon erwähnt, in dem am Institut gelegenen Garten vorgenommen. Wohl befanden sich in dem, diesem Garten entgegengesetzten Flügel des Instituts, radioaktive Präparate, aber wohlverwahrt in zugeschmolzenen Glasröhren oder zugelöteten Bleibüchsen und mehr als 50 m Entfernung. Ein Einfluß dieser Präparate ist daher sicher von der Hand zu weisen.

III. Über die Radioaktivität des Erdreichs und der Bodenluft.

Da durch die Versuche von Elster und Geitel wahrscheinlich gemacht ist, daß die in der Luft vorhandene Emanation dem Erdboden entstammt, wiederholte ich einige ihrer diesbezüglichen Versuche im

1) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 4, 97, 1902.

hiesigen Institut während der Monate Februar, März, Mai und Juni 1904, wobei ich im Prinzip ihren zur Untersuchung von Erdproben und Quellsedimenten verwendeten Apparat[1]) (Glocke aus geschwärztem Messingblech, mit zwei diametral angebrachten Fenstern, auf metallener Grundplatte) benutzte.

War die Glocke mit Zimmerluft gefüllt, so betrug der anfängliche Potentialverlust 12—14 Volt in der Stunde; diese stellen also die durch die normale Ionisation der Luft unter der Glocke verursachte Elektrizitätszerstreuung dar.

Ferner untersuchte ich Gemische von Zimmerluft und Erdbodenluft; letztere wurde mit Hilfe des Verfahrens von Elster und Geitel[2]) aus dem Erdboden aufgesaugt, und zwar entweder aus Gartenerde oder aus Sennewitzer Porzellanerde. Die Leitfähigkeit beider Gemische war erheblich größer als die der reinen Zimmerluft (30 bezw. 50 Volt Abnahme in 15 Min., gegen 3 Volt bei Zimmerluft).

Ferner wurde ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet, bis nach ca. $2^1/_2$ Stunden ein Maximum erreicht war. Auch das Abklingen der Bodenluftemanation habe ich des öfteren beobachtet; weiter unten werde ich ein Beispiel anführen.

Von Bodenproben habe ich Sande, Lehme, Tone, Braunkohle und Gartenerde untersucht, die ich aus Aufschlüssen in der näheren Umgebung Halles besorgte, zu deren Auffinden mir die gütige Unterstützung des Herrn Geheimen Regierungsrats Prof. Dr. Freiherrn von Fritsch und des Herrn Privatdozenten Dr. Wüst zuteil wurde. Beiden bin ich deshalb zu großem Danke verpflichtet.

Die aus ca. 50 cm Tiefe den Aufschlüssen entnommenen Proben, deren Gewicht in frischem Zustande durchgängig 250 g betrug, ließ ich an der freien Luft ausgebreitet trocknen, um von vornherein möglichst jede durch den anfangs vorhandenen Feuchtigkeitsgehalt verursachte Störung zu vermeiden.

In folgender tabellarischen Übersicht (Tabelle IV) gebe ich nun die Ergebnisse meiner diesbezüglichen Untersuchungen; die Zahlen bedeuten die Spannungsverluste in Volt pro Stunde.

Nach Einführen jeder Probe zeigte sich eine anfängliche Zerstreuung, die die normale beträchtlich überstieg; mit Ausnahme der Sande konnte bereits innerhalb 6 Stunden bei allen Proben eine deutlich wahrnehmbare Erhöhung der Zerstreuung konstatiert werden,

---

1) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 5, 321, 1904.
2) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 3, 574, 1902.

Tabelle IV.

Art der Bodenprobe	Fundort	Mit Zimmerluft, d. h. normal	Nach Einführen der Probe	6 Stunden später	Zirka 24 Stunden später	Nach za. 48 Stunden
1. Diluvialer Schmelzwassersand	Grube beim Seebener Bahnübergang	13,1	21,2	21,2	—	—
2. Diluvialer Saalesand	Kiesgrube in Trotha	13,0	18,9	18,9	—	—
3. Quarzsand des mittleren Buntsandsteins	Grube von Ströfer zwischen Halle und Nietleben	12,4	19,3	19,3	—	—
4. Alluvialer Saalesand	Grube in Kröllwitz	12,2	18,8	18,8	—	—
5. Diluvialer Geschiebelehm oder Mergel	Grube beim Seebener Bahnübergang	12,2	23,1	25,5	29,3	34,2
6. Alluvialer Auelehm	Kiesgrube in Trotha	12,1	23,75	—	—	28,7
7. Kaolinisierte Porphyrkonglomerate des Ober-Rotliegenden	Gelegentliche Aufschlüsse in Halle Nord	12,5	27,8	—	35,2	41,9
8. Letten des unteren Buntsandsteines	Grube von Hensel b. Bh. Nietleben	12,4	25,5	27,4	32,5(30h)	32,6
9. Mergelige Tone des unteren Muschelkalkes	Grube d Zementfabrik zwischen Halle und Nietleben	12,4	26,9	—	32,0	35,7
10. a) Kaolinisierter Porphyr j. Art, Porzellanerde	Grube in Dreckente bei Sennewitz	12,8	30,3	—	—	40,5
b) do. do.	do. do.	12,9	30,4	—	37,3	40.6
11. Braunkohle	Schacht „Carl Ernst“ b. Bahnübergang b. Seeben	12,4	24,4	29,8(20h)	33,0(40h) 34,1(44h)	34,8 (48h 72h)
12. a) Gartenerde	Institutsgarten	12,5	27,5	—	—	34,4
b) do.	do.	12,7	27,7 (am 29. März)	—	—	—

die nach zwei Tagen ungefähr ihr Maximum erreichte. Von da ab blieb die Leitfähigkeit konstant; jedenfalls ließ sich bei den kaolinisierten Porphyrkonglomeraten in vier Tagen auch nicht die geringste Abnahme nachweisen.

Nach Elster und Geitel[1]) ist nun ein Zeichen dafür, daß eine Substanz Emanation ausgibt, daß die Leitfähigkeit der Luft im Apparat um so mehr ansteigt, je länger die Substanz darin belassen wird. Da dies nun bei den von mir untersuchten Bodenproben der Fall ist, müssen auch die Proben Emanation aussenden. Am schwächsten aktiv erwiesen sich die Sande; ihnen folgten die Lehme mit 16,3 bis 22 Volt Maximal-Überschuß, die Gartenerde mit 21,9 Volt und die Braunkohle mit 22,4 Volt. Am stärksten aktiv zeigten sich die Tone, speziell die durch Verwitterung des Porphyrs entstandenen mit 27,7 bis 29,4 Volt Überschuß pro Stunde über die normale Zerstreuung. Auch bei Elster und Geitel zeigten bei ihren mit Bodenproben aus der Umgebung Wolfenbüttels gemachten Beobachtungen die Tone die größten Werte. — Nach meinen Untersuchungen kann ich mich der Meinung Elsters und Geitels[2]) nur anschließen, daß das Vorhandensein freier Ionen in der atmosphärischen Luft zum Teil mitbedingt ist durch die Anwesenheit radioaktiver Substanzen in dem Teile der Atmosphäre, der unterhalb der Erdoberfläche liegt und durch Diffusion mit ihrer oberirdischen Masse in stetem Austausch steht. Hierdurch finden die kleinen Werte der Elektrizitätszerstreuungskoeffizienten ihre Erklärung, die in der Zeit vom 19. bis zum 26. Januar erreicht wurden. Die auf dem Erdboden liegende Schneedecke und der herrschende hohe Luftdruck erwiesen sich als Feinde des erwähnten Austauschs. Zu der von Elster und Geitel angeschnittenen Frage[3]), ob die natürliche Aktivität der Erdproben bei längerem Aufbewahren konstant bleibt oder abnimmt, kann ich nur bemerken, daß die Gartenerdeprobe, die am 29. März eine anfängliche Zerstreuung von 15 Volt über die normale ergab, am 18. Juni den gleichen Wert zeigte. Auch bei der Sennewitzer Probe ergab sich in 2 Monaten kein Unterschied.

IV. Über die Radioaktivität des Quellwassers.

Himstedt[4]) und J. J. Thomson[5]) beobachteten, daß Leitungswasser von Freiburg bezw. Cambridge die Fähigkeit zeigte, durch-

1) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 5, 321, 1904.
2) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 3, 574, 1904.
3) Elster u. Geitel, Phys. Zeitschr. 5, 321, 1904.
4) Himstedt, Ber. d. naturf. Gesellsch. z. Freiburg, Bd. XIV, 181, 1903.
5) J. J. Thomson, Philosophical Magazine, 6. Serie, 4, 352 ff.

gepreßte Luft leitend zu machen. Wahrscheinlich hat dies seinen Grund darin, daß sich Quellwasser beim Durchsickern durch radioaktive Erdschichten durch Absorption mit Emanation beladet, oder daß in Grundwasser, das sich bekanntlich nur auf lehm- oder tonhaltigem Boden sammelt, die im Ton oder Lehm enthaltene Emanation hineindiffundiert. Für Radiumemanation ist die Diffusion in Flüssigkeiten durch Wallstabe[1]) nachgewiesen: man kann sie deshalb auch für die hier vorkommende Emanation als vorhanden ansehen.

Zur Untersuchung der Quellwasserproben benutzte ich den zur Untersuchung von Bodenluft verwendeten Apparat. Mit Hilfe eines kräftigen Gummigebläses, das auf einer Seite saugte, auf der anderen drückte, wurde dann die Luft des Apparats durch die in einer Flasche enthaltene Quellwasserprobe, die von der übrigen Luft völlig abgeschlossen war, wiederholt gepreßt, wobei sie noch durch eine Chlorkalziumröhre und eine Watteröhre gehen mußte. Bei den vergleichenden Untersuchungen der einzelnen Proben wurde zunächst die normale Ionisation der unter der Glocke des Apparats eingeschlossenen Luft bestimmt, dann diese 20 Minuten lang durch die Quellwasserprobe gepreßt, und zwar möglichst gleichmäßig — in einer Minute wurde das Gebläse ca. 60—70 mal zusammengedrückt. Nach dieser Zeit war der volle Wert der Leitfähigkeit erreicht, es war Gleichgewicht zwischen dem Partialdruck bezüglich der Konzentration an Emanation in Luft und Flüssigkeit im Sinne des Henryschen, bezw. Daltonschen Gesetzes[2]) vorhanden. Die Hähne des Apparats wurden nun geschlossen und die Leitfähigkeit der im Apparat eingeschlossenen Luft untersucht. Schon die anfängliche Leitfähigkeit zeigte hohe Werte gegenüber der der gewöhnlichen Zimmerluft. Bei allen Proben stieg die Leitfähigkeit mit der Zeit in ziemlich starkem Maße an; in $2\frac{1}{2}$ Stunden erreichte sie ihren Maximalwert, um dann wieder langsam zu fallen. Tabellarisch angeordnet, gebe ich nun die von mir gefundenen Resultate. (Siehe Tabelle V zu Anfang der nächsten Seite.)

Alle von mir untersuchten Proben lassen ein deutliches Ansteigen der Leitfähigkeit erkennen, sie sind also sicher mit radioaktiver Emanation behaftet. Schon das Durchpressen durch Leitungswasser vermochte die Leitfähigkeit bereits auf den dreifachen Betrag der normalen zu steigern. Um die Stärke der Aktivität bei den ein-

1) Wallstabe, Untersuchung über die Emanation des Radiums, Dissert. Halle 1903.

2) Himstedt, Ber. d. naturf. Gesellsch. z. Freiburg, Bd. XIV, 181, 1903.

Tabelle V.

Ort der Herkunft der Quellwasserprobe	Datum der Untersuchung	Spannungsverlust in Volt pro 15 Minuten			Wieviel cbdcm benutzt	Zeit zur Erreichung des Maximums in Stunden	Alter der Probe
		normal	anfängl.	maximal			
Hiesige Saline . .	6. IV.	3,05	26,8	35,8	5,3	$2^1/_4$	frisch
Hiesige Saline . .	24. IV.	3,025	26,3	30,2	5,3	$2^3/_4$	frisch
Ragoczi, Quelle I.	9. V.	3,15	85,35	113,15	0,875	$2^1/_2$	1 Tag alt
Ragoczi, Quelle II	10. V.	3,15	71,9	83,9	0,875	$2^1/_4$	2 Tage alt
Wittekind . . .	27. IV.	3,025	624,0	876,0	5,3	2	frisch
Wittekind . . .	29. IV.	3,0	540,0	726,0	5,3	$2^1/_4$	frisch
Wittekind . . .	29. VI.	3,45	691,0	961,5	5,3	$2^1/_2$	frisch
Wittekind . . .	11. VII.	3,425	695	954,0	5,3	$2^1/_2$	frisch
Dürrenberg . . .	24. VI.	3,05	9,5	11,8	0,8	$2^1/_2$	18 Std. alt
Fürstenthal . . .	28. VI.	3,15	68,9	87,0	0,8	$2^1/_2$	frisch
Karlsbader Sprudel	8. VII.	3,5	7,1	8,2	0,8	$2^1/_2$	4 Tage alt
Baden-Baden, Murquelle . .	22. VI.	3,25	149,1	193,2	1,0	$2^1/_2$	3 Tage alt
Gastein, Lainerquelle . . .	25. IV.	3,05	159,5	214,2	1,0	$2^1/_2$	8 Tage alt
Leitungswasser . .	2. IV.	3,05	9,0	12,1	5,3	$2^1/_2$	frisch

zelnen Proben miteinander vergleichen zu können, bedarf es noch einiger Zwischenbetrachtungen; man hat das Alter der Probe zu berücksichtigen und ferner die Menge, die jedesmal zur Verwendung gelangte.

In bezug auf die letzteren könnte man geneigt sein, einfache Proportionalität zwischen den verwendeten Mengen und den zugehörigen Spannungsverlusten anzusetzen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn sich auch die Verhältnisse, wie ich schon jetzt bemerken möchte, nicht weit von der einfachen Proportionalität entfernen.

Nach dreistündigem Durchpressen frischer Luft durch Wittekinder Soole war diese entaktiviert. Es scheint auch kein selbständig aktiver Bestandteil in merklicher Menge in Wittekinder Soole vorhanden zu sein, wenigstens zeigte nach Abdampfen von 5,3 cbdcm Soole der Rückstand nicht die geringste Spur von Aktivität.

Leitungswasser und Wittekinder Wasser, die länger als einen Monat in freier Berührung mit der Luft standen, erwiesen sich inaktiv. Hierdurch wird die Annahme Himstedts und von Traubenbergs[1]) bestätigt, daß die ionisierende Eigenschaft des Quellwassers auf einer in ihr gelösten Emanation beruht, die wie ein Gas dem Dalton-Henryschen Gesetz folgt.

1) von Traubenberg, Phys. Zeitschr. 5, 130, 1904.

Das Abklingen dieser Emanation habe ich ebenso wie das der Bodenluft- und Radiumemanation verschiedentlich beobachtet. Ich legte dem Abklingen das von Curie [1]) gefundene logarithmische Gesetz

$$J_t = J_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

zugrunde, wo J_0 die Intensität zu Beginn des Abklingens, J_t die Intensität nach t Stunden bedeutet und λ die sogenannte Abklingungskonstante ist.

Ich fand nun

für Quellwasseremanation $\lambda = 0{,}008076$ Stunden^{-1},

für Radiumemanation $\lambda = 0{,}008072$ Stunden^{-1}.

Die Übereinstimmung [2]) der Werte für Radium- und Quellwasseremanation ist eine gute, nicht ganz so gut ist sie mit den von Curie und Rutherford gefundenen Werten $\lambda = 0{,}00724$ und $\lambda = 0{,}00779$ für Radiumemanation. Dies hat seinen Grund vielleicht allein in der anderen Beobachtungsart der beiden genannten Herren. (Curie z. B. verwertete nur β-Strahlen.)

Um die bei den verschiedenen Mengen der Proben erhaltenen Spannungsverluste vergleichen zu können, preßte ich die Luft des Apparates einmal durch 5,3 cbdcm Wittekinder Soole, ein zweites Mal (24 Stunden später) durch 0,8 Liter; beide Proben waren zu gleicher Zeit aus gleicher Tiefe der Quelle genommen. Die verwendeten Flüssigkeitsmengen verhielten sich wie 0,8 : 5,3 = 1 : 6,625, die zugehörigen Spannungsverluste — unter Berücksichtigung des Abklingungsgesetzes für die 2. Flasche — wie 1 : 5,65.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse und unter Reduzierung der erhaltenen Spannungsverluste auf den ungefähren Zeitpunkt des Einfüllens der Proben in die Flaschen nach dem Curieschen Abklingungsgesetz erhalte ich, nach Abzug des durch die normale Ionisation bewirkten Spannungsverlustes, unter Zugrundelegung der 5,3 cbdcm Flasche für alle Proben folgende Potentialverluste pro 15 Minuten in Volt.

(Siehe Tabelle VI zu Anfang der nächsten Seite.)

In der Karlsbader Quelle ist nach Herrn Prof. Dr. Dorn ein selbständig aktiver Bestandteil vorhanden.

1) Curie, C. R., 17. November 1902.

2) Anfänglich hatte der Apparat nicht dicht gehalten, ich bekam damals $\lambda = 0{,}01182$ für Wittekinder Wasseremanation,
$\lambda = 0{,}01185$ für Radiumemanation,
$\lambda = 0{,}01181$ für Bodenluftemanation.

Tabelle VI.

Ort der Herkunft der Probe	Datum	Anfang	Maximum
Leitungswasser	2. IV.	6,0	9,1
Hiesige Saline	6. IV.	23,7	32,7
Hiesige Saline	24. IV.	23,3	27,2
Dürrenberg	24. IV.	58,1	72,9
Fürstenthal	28. VI.	386	488
Ragoczi, Quelle I	9. V.	511	695
Ragoczi, Quelle II	10. V.	527	588
Wittekind	27. IV.	621	873
Wittekind	29. IV.	537	723
Wittekind	29. VI.	688	958
Wittekind	11. VII.	692	951
Baden-Baden, Murquelle	22. VI.	1147	1488
Gastein, Lainerquelle	25. IV.	2813	3778

Zu einer anderen guten Übereinstimmung der Quellwasser- und der Radiumemanation kam ich bei der Bestimmung des „Verteilungskoeffizienten“. Preßt man die Luft des Apparats durch aktives Quellwasser hindurch, so nimmt sie so lange Emanation aus dem Wasser auf, bis Gleichgewicht zwischen der Konzentration an Emanation in Wasser und Luft eingetreten ist, also wenn der Quotient:

$\frac{\text{Dichte der Emanation in Luft}}{\text{Dichte der Emanation in Wasser}} = \gamma$ ist, einen konstanten Wert besitzt.

Zur experimentellen Bestimmung des Verteilungskoeffizienten behandelt man die Flüssigkeitsmenge f, in der die Emanationsmenge m vorhanden ist, mit der Luftmenge l wie früher; es verschwindet aber nicht alle Emanation aus dem Wasser, sondern es bleibt noch die Menge m_1 zurück. Diese Menge wird nun noch ein zweites Mal mit dem gleichen Luftquantum behandelt wie das erste Mal und es bestimmt sich

$$\gamma = \left(\frac{m}{m_1} - 1\right) \cdot \frac{f}{l}.$$

m und m_1 kann man nicht direkt messen, aber ihr Verhältnis entspricht dem der Spannungsverluste.[1])

Ich fand nun für Wittekinder Soole $\gamma = 2{,}44$,

„ Radiumemanation $\gamma = 2{,}43$.

Den Verteilungskoeffizienten kann man auch auf anderem Wege finden, indem man verschiedene Quanta Wasser (die gleichzeitig entnommen sind) mit dem gleichen Luftquantum behandelt, worauf mich

1) von Traubenberg, Phys. Zeitschr. 5, 130, 1904.

hinzuweisen Herr Prof. Dr. Dorn die Güte hatte. Ich hatte weiter oben schon gezeigt, daß sich die Spannungsverluste wie 1:5,65 verhielten, wenn die zugehörigen Mengen Quellwassers sich wie 1:6,625 verhielten. Hieraus ergibt sich

$$\underline{\gamma = 2,678.}$$

Schlußbetrachtung.

Die in meiner Abhandlung angeführten Zahlen sind zunächst nur relativer Natur. Zu Absolutwerten führen nachstehende Überlegungen bezw. Hilfsmessungen.

Will ich z. B. wissen, eine wie große Elektrizitätsmenge in den verschiedenen Fällen vom Zerstreuungskörper an die umgebende Luft in bestimmter Zeit abgegeben wird, so muß ich dazu noch die Kapazität des benutzten Elster und Geitelschen Elektroskops kennen. Aus Spannungsverlust und Kapazität kann die abgegebene Elektrizitätsmenge berechnet werden. Die Kapazität des Elster und Geitelschen Elektroskops bestimmte ich nach der von Harms[1]) gegebenen Methode. Sie betrug unter den bei der Messung der Elektrizitätszerstreuung in der freien Atmosphäre benutzten Bedingungen 17,0 cm = 0,000 0189 Mikrofarad[2]), bei Verwendung des zur Bestimmung der Aktivierungszahlen benutzten Apparates mit Schutzzylinder 22,8 cm = 0,000 0253 Mikrofarad und unter der Glocke des Bodenluftapparates 23,2 cm = 0,000 0258 Mikrofarad.

Bei den Messungen der Luftelektrizitätszerstreuung im Freien erhielt ich einen durchschnittlichen Spannungsverlust von 35,7 Volt pro 15 Minuten bei negativer Ladung und von 32,3 Volt bei positiver. Die in 15 Minuten abgegebenen Elektrizitätsmengen betrugen danach 0,000675, bezw. 0,000610 Mikrocoulomb. Die mit negativem Potential aktivierten Drähte bewirkten einen durchschnittlichen Potentialverlust von 33,54 Volt pro 15 Minuten, die bei positivem Potential aktivierten Drähte einen solchen von 1,43 Volt; die durch die normale Ionisation verursachten Spannungsverluste sind schon in Abzug gebracht.

Die in diesen beiden Fällen abgegebenen Elektrizitätsmengen sind gewesen 0,000 849, resp. 0,000 036 Mikrocoulomb.

Bei den Bodenproben wurden folgende Elektrizitätsmengen abgegeben, pro 15 Minuten nach Erreichung des Maximums:

---

1) Harms, Phys. Zeitschr. 5, 47, 1904.
2) Kohlrausch, 1901, 551. (cm = $1,11 \cdot 10^{-6}$ Mikrofarad.)

bei	Geschiebelehm	0,000221	Mikrocoulomb,
„	Alluviallehm	0,000186	„
„	kaolinisierten Porphyr-konglomeraten	0,000271	„
„	Letten des unteren Buntsandsteins	0,000210	„
„	mergel. Ton	0,000230	„
„	Porzellanerde	0,000262	„
„	Braunkohle	0,000224	„
„	Gartenerde	0,000222	„

Bei den Quellwasserproben wurden folgende Elektrizitätsmengen abgegeben, pro 15 Minuten, bei maximalem Spannungsverlust im Apparat und unter Voraussetzung, daß für alle Proben 5,3 cbdcm zur Verwendung gekommen wären:

bei	Leitungswasser			0,00023	Mikrocoulomb,
„	Wasser	aus der	Saline	0,00085	„
„	„	„	Dürrenberg	0,00188	„
„	„	„	Fürstenthal	0,0126	„
„	„	„	Ragoczi 10. V.	0,0157	„
„	„	„	Ragoczi 9. V.	0,0179	„
„	„	„	Wittekind	0,0225	„
„	„	„	Baden-Baden	0,0384	„
„	„	„	Gastein	0,0978	„

Für Emanationen kann man aber auch die ganze von ihnen entladene Elektrizitätsmenge ermitteln, wenn man dem Abklingen der Emanation das Curiesche Gesetz

$$J_t = J_o \cdot e^{-\lambda t}$$

zugrunde legt, wenigstens die nach Eintritt der maximalen Leitfähigkeit entladene Elektrizitätsmenge.

Zu diesem Behufe summiere ich alle erreichten Spannungsverluste, d. h., ich habe, wenn J_0 der Maximalspannungsverlust ist, zu bilden:

$$J_0 \cdot \int_0^\infty e^{-\lambda t}\, d\, t = J_0 \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot$$

Bei	Wasser	aus	Dürrenberg	1,038	Mikrocoulomb,
„	„	„	Fürstenthal	6,950	„
„	„	„	Ragoczi 10. V.	8,374	„
„	„	„	Ragoczi 9. V.	9,640	„
„	„	„	Wittekind	12,476	„
„	„	„	Gastein	53,805	„

Dies sind aber nur die durch die Emanation der durchgepreßten Luft entladenen Elektrizitätsmengen. Nach dem Durchpressen ist aber auch noch Emanation im Wasser. Um die durch diese entladenen Elektrizitätsmengen zu bekommen, habe ich — unter Benutzung von $\gamma = 2{,}679$ — die erhaltenen Werte mit $\frac{5{,}3}{9{,}432} \cdot \frac{1}{2{,}679} = 0{,}210$ zu multiplizieren. Addiere ich diese Werte zu den erhaltenen und dividiere ich noch durch 5,3, so habe ich die durch die gesamte Emanation entladene Elektrizitätsmenge, und zwar für je 1 Liter:

Leitungswasser	0,034	Mikrocoulomb,
Wasser aus der Saline	0,125	„
„ „ Dürrenberg	0,278	„
„ „ Fürstenthal	1,861	„
„ „ Ragoczi 10. V.	2,241	„
„ „ „ 9. V.	2,581	„
„ „ Wittekind	3,341	„
„ „ Gastein	14,403	„

Zusammenfassung der Resultate.

Für das erste Halbjahr 1904 waren: der negative Elektrizitätszerstreuungskoeffizient $a^- = 1{,}281$; der positive $a^+ = 1{,}181$; $\frac{a^-}{a^+} = 1{,}085$;

A (bei negativem Potential) $= 13{,}03$,

A (bei positivem Potential) $= 1{,}18$.

Die Zerstreuungskoeffizienten waren abhängig von Windstärke, Windrichtung und besonders Transparenz der Luft, unabhängig von Temperatur und relativer Feuchtigkeit. Ferner ergab sich eine deutliche Abnahme der Zerstreuungswerte mit wachsendem Luftdruck; entsprechend erhielt ich bei wachsendem Luftdruck kleine Aktivierungszahlen, bei sinkendem Luftdruck große.

A änderte sich proportional mit den Mittelwerten von a^-; von Windrichtung und Windstärke, Transparenz der Luft, Bewölkung des Himmels und relativer Feuchtigkeit waren die Werte der Aktivierungszahlen unabhängig.

Alle von mir untersuchten Bodenproben waren radioaktiv; am schwächsten die Sande, am stärksten die Tone. Ebenso erwies sich die Bodenluft aktiv. Das Abklingen der Bodenluftemanation ergab die gleiche Konstante wie Radiumemanation.

Die untersuchten Quellwasserproben zeigten große Verschiedenheit in der Stärke der Radioaktivität; Gasteiner Wasser war über 400 mal so aktiv wie Leitungswasser. Die Abklingungskonstante für Quellwasseremanation zeigte mit der für Bodenluftemanation sowohl wie mit der für Radiumemanation gute Übereinstimmung. Ebenso zeigten die Verteilungskoeffizienten von Radium- und Quellwasseremanation hinlängliches Übereinstimmen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Dorn für die freundliche Anregung zu vorliegender Arbeit und die mir bei ihrer Anfertigung bewiesene stetige gütige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 31. März 1905.)

Die Strahlung im Sonnensystem[1]).

Von J. H. Poynting.

Ich möchte hier gewisse Wirkungen der Energie diskutieren, welche fortwährend nach allen Seiten hin mit Lichtgeschwindigkeit der Sonne entströmt, derjenigen Energie, welche wir als Sonnenlicht bezeichnen, wenn wir uns an dem Glanze eines wolkenlosen Himmels erfreuen, und welche wir Wärme nennen, wenn wir uns in ihrer Glut sonnen, des Strahlungsstromes, welcher alles Leben auf unserem Erdball erhält, und welcher die Quelle all unserer Energie ist.

Wie allbekannt, ist dieser ununterbrochene Energiestrom eine Form der Wellenbewegung. Lassen wir einen Sonnenstrahl, oder als Ersatz für einen solchen den Strahl einer elektrischen Lampe, durch ein Prisma hindurchgehen, so wird die Störung zu einem Farbenspektrum auseinander gelegt. In diesem hat jede Farbe ihre besondere Wellenlänge, welche längs des Spektrums von etwa $^1/_{30\,000}$ inch im Rot bis zu $^1/_{80\,000}$ inch im Blau oder Violett wechselt.

Dieses sichtbare Spektrum ist indessen nur ein Teil des Strahlungsstromes, welcher das Auge trifft. Jenseits des Violett liegen die noch kürzeren Wellen, welche eine photographische Platte oder einen Fluores-

1) Vortrag in der Sitzung der British Association zu Cambridge am 23. Aug. 1904, mit Verbesserungen und Erweiterungen versehen.

zenzschirm erregen, und welche gewisse für gewöhnliches Licht undurchlässige Stoffe durchdringen. Hier ist z. B. ein von Prof. Wood angegebenes Filter, welches die sichtbaren Strahlen zurückhält, dagegen die kürzeren unsichtbaren Wellen hindurchläßt, welche die Fluoreszenz eines Platincyanürschirmes erregen.

Auf der anderen Seite liegen jenseits des Rot noch längere Wellen, welche in sehr bedeutendem Betrage vorhanden sind und sich durch ihre Wärmewirkung nachweisen lassen. Man kann leicht die sichtbaren Strahlen ausschließen und diese langen Wellen in dem Strahl lassen, wenn man diesen durch eine dünne Vulkanitplatte gehen läßt. Ein Stück Phosphor, in den Brennpunkt dieser unsichtbaren Strahlen gebracht, wird augenblicklich entzündet, und die Temperatur eines Thermometers steigt schnell an. Das Gebiet der bisher beobachteten und untersuchten Wellen erstreckt sich über etwa neun Oktaven, von den langen Wellen, über welche in der gestrigen Sitzung Prof. Rubens berichtet hat, und von denen nur 400 auf einen Zoll gehen, bis zu den kurzen Wellen, wie sie Schumann in der vom Wasserstoff unter dem Einfluß der elektrischen Entladung ausgesandten Strahlung gefunden hat, und von denen eine Viertelmillion auf einen Zoll kommen. Zweifellos wird das Gebiet noch weiter ausgedehnt werden.

Strahlende Energie besteht aus einem Gemisch einiger oder aller dieser Wellenlängen, aber das Auge ist höchstens für etwas mehr als eine Oktave von diesen neun oder mehr Oktaven empfindlich.

Diese Strahlung wird nicht nur von glühenden Körpern ausgesandt, wie der Sonne, dem elektrischen Lichtbogen oder von Flammen. Alle Körper strömen Strahlungsenergie aus, gleichviel wie warm oder wie kalt sie sind. Wir sehen die Dinge in diesem Raume infolge der Strahlung, welche sie vom Tageslicht reflektieren. Aber neben dieser erborgten Strahlung, sendet jede Oberfläche hier im Raume eigene Strahlung aus. Energie strömt hervor aus Wänden, Decke und Boden, eilt mit Lichtgeschwindigkeit weiter, trifft die gegenüberliegenden Oberflächen und wird dort reflektiert, zerstreut und absorbiert. Und wenn diese Strahlung auch unser Auge nicht affiziert, so ist sie doch von der höchsten Bedeutung dadurch, daß sie uns warm hält. Könnte sie aufgehalten werden, so würden wir bald durch die intensive Kälte vertrieben werden oder hier zu Tode frieren.

Steigert man die Temperatur eines Körpers, so nimmt der von ihm ausgesandte Strahlungsstrom an Menge zu. Er ändert aber auch seine Beschaffenheit. Wahrscheinlich sendet die Oberfläche stets Wellen aller Längen aus, von den längsten bis zu den kürzesten, aber anfangs,

wenn sie kalt ist, sind nur die langen Wellen merklich. Wird sie heißer, so werden zwar alle Wellen intensiver, aber die kürzeren nehmen am meisten an Intensität zu und werden schließlich so vorherrschend, daß sie unseren Gesichtssinn affizieren, und wir sagen alsdann, der Körper sei rotglühend oder weißglühend.

Die Qualität der Strömung hängt ab von der Natur der Oberfläche. Einige Oberflächen senden nämlich bei der gleichen Temperatur mehr aus als andere. Die Strömung ist aber am stärksten von einer Oberfläche, die im kalten Zustande vollkommen schwarz ist. Ihre Schwärze bedeutet, daß sie jede auffallende Strahlung vollkommen absorbiert, und eine solche Oberfläche sendet, wenn sie erhitzt wird, Strahlung jeder Art aus, und bei einer gegebenen Temperatur ist jede Strahlungsart im vollen Betrage vertreten, d. h. keine Oberfläche sendet bei einer gegebenen Temperatur mehr von einer gegebenen Wellenlänge aus als eine schwarze Oberfläche.

Ein sehr einfacher Versuch zeigt, daß eine schwarze Oberfläche ein besserer Strahler ist, oder bei der Erhitzung mehr Energie aussendet, als eine Oberfläche, welche nicht vollkommen absorbiert, sondern viel von der auffallenden Strahlung reflektiert. Erhitzt man ein Platinblech, auf welchem sich einige schwarze Marken befinden, zur Rotglut, so sind die Marken, welche im kalten Zustande schwarz waren, im heißen Zustande viel heller als das umgebende Metall. Sie senden tatsächlich weit mehr sichtbare Strahlung aus als das Metall.

Mit diesen schwarzen Oberflächen will ich mich hier befassen. Da es indessen widersinnig erscheint, dieselben als schwarz zu bezeichnen, wenn sie sich in Weißglut befinden, so will ich sie lieber „vollkommene Strahler“ nennen, weil sie eben vollkommener strahlen als irgend welche anderen Oberflächen.

Man hat vor langer Zeit schon Versuche angestellt zur Auffindung einer gesetzmäßigen Beziehung zwischen der Strahlung oder der Energieströmung aus einer schwarzen oder vollkommen strahlenden Oberfläche und ihrer Temperatur. Aber erst vor fünfundzwanzig Jahren hat Stefan ein Gesetz aufgestellt, welches durchaus befriedigend mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Dieses Gesetz sagt aus, daß die Energieströmung proportional ist der vierten Potenz der Temperatur, diese gerechnet vom absoluten Nullpunkte, 273° unter dem Nullpunkt der hundertteiligen Skala. Dieses Stefansche Gesetz diente zum Ausgangspunkt für neue und äußerst fruchtbare Untersuchungen, sowohl theoretischer als auch praktischer Art. Wir haben die Freude, auf

unserer Tagung die Professoren Wien, Lummer und Rubens zu begrüßen, welche auf diesem Gebiete hervorragend tätig gewesen sind.

Von den neuesten Arbeiten über die Strahlung ist diejenige von Kurlbaum zu erwähnen. In derselben bestimmt der Verfasser den tatsächlichen Betrag der von einer schwarzen oder vollkommen strahlenden Oberfläche in jeder Sekunde ausgestrahlten Energie für die Temperatur von 100° C und somit für jede beliebige Temperatur.

Die folgende Tabelle gibt diesen Betrag bei verschiedenen Temperaturen nach den Bestimmungen von Kurlbaum an:

Betrag des Energieflusses aus 1 cm^2 einer vollkommen strahlenden oder schwarzen Oberfläche.

Absolute Temperatur	Kalorien (Anzahl der Gramm Wasser, die in 1 Sekunde um 1° erwärmt werden)
0°	0,0
100° (Siedepunkt der Luft)	0,000127
300° (Temperatur der Erdoberfläche)	0,0103
1000° (Rotglut)	1,27
3000° (Temperatur des Kohlebogens)	103
6000°	1650
6250°	1930

Als Beispiel für dieses „Gesetz der vierten Potenz“ wollen wir sehen, welchen Wert es uns für die Temperatur der Sonne liefert, unter der Annahme, daß diese ein vollkommener Strahler ist, oder daß ihre Oberfläche, wenn sie abgekühlt würde, vollkommen schwarz sein würde.

Wir können die von der Sonne ausgesandte Energieströmung angenähert messen, wenn wir den Strahl auffangen, welcher auf eine dem vollen Sonnenlicht ausgesetzte Fläche auffällt, die dieser Fläche in der Sekunde zugeführte Wärme messen, und dann berechnen, welchen Bruchteil der gesamten der Sonne entströmenden Energie dieser Strahl darstellt.

Pouillet hat dies zuerst ausgeführt, und seine Methode mag zur Erläuterung des Prinzips aller übrigen Methoden dienen.

Bei seinem Apparat fiel das Sonnenlicht voll auf ein Gefäß mit Wasser, und der Betrag, um den die Temperatur des Wassers anstieg, gab die Energie im Strom der Sonnenstrahlung an, die auf das Gefäß fiel.

So einfach der Versuch erscheint, so ist doch die Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden. Die Hauptschwierigkeit liegt in der

Schätzung des Bruchteiles der Energie, welcher von der Atmosphäre abgefangen wird, und man ist noch immer nicht in der Lage, den ganz genauen Wert desselben anzugeben. Tatsächlich können wir noch nicht sagen, ob die ausgeströmte Energie konstant ist, oder ob sie sich ändert. Aller Wahrscheinlichkeit nach ändert sie sich indessen, und Prof. Langley, der diesem Gegenstande jahrelange Arbeit gewidmet hat, hat kürzlich Anzeichen für eine ganz beträchtliche Änderung derselben gefunden.

Wir können jedoch annehmen, daß wir uns nicht sehr weit von dem wahren Werte entfernen, wenn wir sagen, daß die von der Sonne ausströmende Strahlung, welche senkrecht auf eine Fläche von 1 cm^2 außerhalb der Erdatmosphäre auffällt, 1 Gramm Wasser in jeder Sekunde um $^1/_{24}{}^0$ C erwärmt, oder mit anderen Worten $^1/_{24}$ Kalorie per Sekunde liefert.

Nun ist der Flächeninhalt einer Kugel um die Sonne mit der Entfernung der Erde von der Sonne als Radius gleich 46000 mal der Sonnenoberfläche. Die Energie von 1 cm^2 Sonnenoberfläche geht also durch 46000 cm^2 an der Erdoberfläche. Sie beträgt also $46000 \times {}^1/_{24}$ Kalorien/Sekunde oder 1920 Kalorien/Sekunde. Nach der oben mitgeteilten Tabelle gibt nun aber eine schwarze Fläche bei 6250^0 absolut, also bei etwa 6000^0 C, 1930 Kalorien in der Sekunde. Es ist also die Temperatur der strahlenden Sonnenoberfläche 6000^0 C, vorausgesetzt, daß sie ein vollkommener Strahler ist, und wir haben guten Grund zu der Annahme, daß man mit dieser Voraussetzung keinen großen Fehler macht.

Wir wollen nun ein anderes Beispiel für das Gesetz der vierten Potenz betrachten.

Wir wollen uns vorstellen, daß ein kleiner schwarzer Körper, der die Wärme gut leiten möge, in Erdentfernung in vollem Sonnenlicht aufgestellt sei. Sein Querschnitt betrage 1 cm^2, so daß er also $^1/_{24}$ Kalorie in der Sekunde empfängt.

Er wird sich bald auf eine solche Temperatur erwärmen, daß er genau so viel ausstrahlt, wie er empfängt, und da er so klein ist, wird die Wärme sehr schnell von einer Seite zur andern durch ihn hindurchfließen, so daß der ganze Körper sich sehr nahezu auf derselben Temperatur befinden wird. Eine Kugel von 1 cm^2 Querschnitt hat einen Flächeninhalt von 4 cm^2; sie wird somit von jedem cm^2 ihrer Oberfläche in jeder Sekunde $^1/_{96} = 0{,}0104$ Kalorie aussenden. Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, daß dieser Wert tatsächlich sehr

nahezu einer Temperatur von 300° absolut oder 27° C, also etwa 80° F entspricht.

Es ist zu bemerken, daß dies nur für einen kleinen runden Körper gilt. Eine der Sonne zugekehrte flache Platte würde ungefähr um 60° C wärmer sein; würde sie dagegen der Sonne die Kante zukehren, so dürfte sie sehr viel kälter sein.

Wir wollen nun sehen, welches die Temperatur der kleinen schwarzen Kugel in anderen Entfernungen von der Sonne sein würde. Da die aufgenommene, und folglich die abgegebene Wärme sich umgekehrt mit dem Quadrat der Entfernung ändert, so ist leicht ersichtlich, daß sich die Temperatur, zufolge dem Gesetz der vierten Potenz, umgekehrt mit der Quadratwurzel aus der Entfernung ändern wird.

Ich gebe hier eine Tabelle wieder für die Temperaturen kleiner schwarzer Körper infolge der Sonnenstrahlung:

Entfernung vom Mittelpunkt der Sonne	Temperatur in Graden C.	
$3\frac{3}{4}$ Millionen Meilen (englisch).	1200° C,	Schmelztemperatur des Gußeisens.
23 „ „ „	327° „	nahezu Schmelztemperatur des Bleis.
Merkurabstand	210° „	nahezu Schmelztemperatur des Zinns.
Venusabstand	80° „	Siedetemperatur des Alkohols an der Luft.
Erdabstand	27° „	warmer Sommertag.
Marsabstand	— 30° „	arktische Kälte.
Neptunabstand	— 219° „	Temperatur des festen Stickstoffs.

Wir ersehen aus dieser Tabelle, daß die Temperatur im Erdabstand merklich nahe an die Durchschnittstemperatur der Erdoberfläche herankommt, welche man für gewöhnlich zu etwa 16° C oder 60° F annimmt. Man kann dies kaum als ein einfaches Zusammentreffen betrachten. Bekanntlich empfängt die Erdoberfläche aus dem Innern einen Energiebetrag, welcher im Vergleich mit dem von der Sonne erhaltenen, fast unendlich klein ist, und wir sind also hinsichtlich unserer Temperatur von der Sonne abhängig. Tatsächlich nimmt die Erde eine derartige Temperatur an, daß sie ausstrahlt, was sie von der Sonne empfängt. Die Erde ist viel zu groß, als daß die Wärmeverteilung durch Leitung eine wesentliche Rolle beim Temperaturausgleich zwischen verschiedenen Gegenden spielen könnte. Die Drehung

der Erde um ihre Achse gewährleistet aber eine nahezu gleichmäßige Temperatur auf einer gegebenen Breite, und die Bewegungen der Atmosphäre suchen einen Temperaturausgleich zwischen verschiedenen Breiten herbeizuführen. Wir dürfen also erwarten, daß die Erde im Durchschnitt nahezu die Temperatur des kleinen schwarzen Körpers im gleichen Abstand von der Sonne haben wird, eine um wenig tiefere, weil die Erde etwas von der Sonnenstrahlung reflektiert. Und wir finden tatsächlich, daß sie um etwa 10° geringer ist.

Prof. Wien hat zuerst darauf hingewiesen, daß die Temperatur der Erde nahezu den Wert hat, der nach dem Gesetz der vierten Potenz zu erwarten war.

Die folgende Tabelle liefert uns die Oberflächentemperaturen der vier ersten Planeten unter der Annahme, daß sie sich in jeder Hinsicht wie die Erde verhalten:

Tabelle für die Temperaturen erdähnlicher Planeten.

Merkur	196° C
Venus	69° C
Erde	17° C
Mars	—38° C.

Der interessanteste Fall ist derjenige des Mars. Dieser Planet hat bekanntlich einen Tag von nahezu der gleichen Länge wie der unsrige; seine Achse ist nur wenig mehr gegen die Ekliptik geneigt als unsere, und er hat eine Art von Atmosphäre. Es ist danach äußerst schwer anzunehmen, daß seine Durchschnittstemperatur viel von —38° C abweichen kann. Vielleicht mag seine Atmosphäre weniger Schutz bieten und daher seine Tagestemperatur höher sein; aber dann wird zum Ausgleich seine Nachttemperatur tiefer sein. Auch seine höchste Äquatorialtemperatur kann nicht viel höher sein als der Durchschnitt. Auf Grund gewisser Voraussetzungen finde ich, daß sie noch 20° unter dem Gefrierpunkt liegt, und so lange sich nicht einige neue Bedingungen nachweisen lassen, welche ihn befähigen würden, weit höhere Temperaturen anzunehmen, als die Erde in der gleichen Entfernung haben würde, kann man kaum glauben, daß er in den Polarregionen von gefrorenem Wasser bedeckt sein kann, welches in seinem Sommer schmilzt und Flüsse oder Kanäle füllt. Wenn er nicht sehr von der Erde verschieden ist, so befindet sich seine ganze Oberfläche unterhalb des Gefrierpunktes.

Wir wollen jetzt von diesen Temperaturwirkungen der Strahlung übergehen zu einer anderen Klasse von Wirkungen, nämlich zu denjenigen, welche vom Druck herrühren.

Vor mehr als dreißig Jahren zeigte Clerk Maxwell, daß nach seiner elektromagnetischen Lichttheorie Licht und jede lichtartige Strahlung auf irgend eine Fläche, auf die sie auffallen, einen Druck ausüben müssen. Ebenso müßte ein Druck rückwärts gegen jede Fläche stattfinden, von welcher Strahlung reflektiert wird, oder welche eine Strahlungsquelle ist. Der Betrag muß in jedem Falle gleich sein der Energie in einem Kubikzentimeter der Strömung. Den vollgültigen Beweis für das Vorhandensein dieses Druckes lieferten vor einigen Jahren unabhängig von einander Lebedew einerseits, Nichols und Hull andererseits durch glänzende Versuche. Sie ließen dabei einen Lichtstrahl auf eine in einem Vakuum aufgehängte Scheibe fallen. Die Scheibe wurde abgestoßen, und sie maßen die Abstoßung und fanden sie ungefähr so groß, wie sie von der Maxwellschen Theorie gefordert wird. Nichols und Hull haben seither den Versuch mit größerer Genauigkeit wiederholt, und es steht nun unzweifelhaft fest, daß der Druck existiert, und daß er den von Maxwell geforderten Wert hat.

Die von der Sonne ausgeströmte Strahlung ist also nicht nur eine Energieströmung. Sie ist tatsächlich auch eine Druckströmung und drückt die Himmelskörper, auf welche sie fällt, fort. Da die Stromdichte bei der Ausbreitung umgekehrt mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt, so nimmt der Druck auf eine gegebene Fläche nach demselben Gesetz ab. Wir kennen die Energie in einem Kubikzentimeter Sonnenlicht im Erdabstand, da sie sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt und $^1/_{24}$ Kalorie in der Sekunde liefert. Es läßt sich leicht berechnen, daß sie mit einer Kraft von 6×10^{-5} Dynen auf 1 cm^2 drücken muß, ein Wert so klein, daß er für die ganze Erde nur 75×10^6 kg oder 75000 Tonnen beträgt, so gut wie nichts im Vergleich zu den mehr als drei Millionen Billionen Tonnen, mit denen die Sonne die Erde wegen ihrer Gravitation anzieht.

Wir müssen nun aber beachten, welch bemerkenswerte Rolle die Größe bei der Beziehung zwischen dem Strahlungsdruck und der Gravitationsanziehung spielt. Der eine wirkt auf die Oberfläche und ist proportional der Oberfläche, während die andere die Oberfläche durchdringt und jedes Massenteilchen in dem ganzen Volumen anzieht.

Nehmen wir an, wir könnten die Erde in acht gleiche Kugeln zerlegen. Jede von ihnen würde den halben Durchmesser wie die Erde und ein Viertel ihrer Oberfläche haben. Die acht Kugeln würden die doppelte Oberfläche bieten wie die Erde, und der gesamte Strahlungsdruck würde verdoppelt werden, während die gesamte Gravitationsanziehung dieselbe bleiben würde wie zuvor. Wir wollen nun jede

dieser acht Kugeln weiter in acht gleiche Kugeln zerlegen. Wieder würde der Strahlungsdruck verdoppelt werden, während die Gravitationsanziehung dieselbe bleiben würde.

Wenn wir diesen Prozeß fortsetzen, so ist es klar, daß wir durch fortgesetzte Teilung zuletzt zu so kleinen Kugeln mit so großer Gesamtoberfläche gelangen würden, daß der Strahlungsdruck der Gravitationsanziehung das Gleichgewicht halten würde. Eine einfache Rechnung zeigt, daß dieses Gleichgewicht dann eintreten würde, wenn die Erde zerlegt wäre in kleine Kugeln von je $^1/_{40\,000}$ cm Durchmesser.

Mit anderen Worten: Ein kleines Kügelchen von $^1/_{40\,000}$ cm oder $^1/_{100\,000}$ Zoll Durchmesser und von einer Dichte gleich derjenigen der Erde, würde von der Sonne weder angezogen noch abgestoßen werden.

Dieses Gleichgewicht würde in allen Entfernungen bestehen bleiben, da beide Größen sich mit der Entfernung in derselben Weise ändern würden. Unsere Rechnung führt zu folgendem Ergebnis: würde die Erde zu einer dünnen Kugelschale ausgebreitet mit einem Radius etwa viermal so groß wie der Neptunabstand, so würde die Abstoßung durch das auffallende Sonnenlicht dem Zug nach innen durch die Sonne das Gleichgewicht halten, und die Kugel würde kein Bestreben zeigen, sich zusammenzuziehen.

Bei weiterer Teilung würde die Abstoßung die Anziehung überwiegen, und die Teilchen würden fortgetrieben werden. Ich muß hier aber erwähnen, daß das Gesetz der Abstoßung nicht bis zu so feiner Teilung hinab gültig bleibt. Die Abstoßung ist etwas kleiner, als wir sie berechnet haben, infolge der Beugung des Lichts.

Aus diesen Betrachtungen sind einige sehr anregende Spekulationen über die Kometenschweife entstanden, auf welche im vorigen Jahre Prof. Boys die Aufmerksamkeit der Sektion A gelenkt hat. Wir können uns vorstellen, daß der Kern eines Kometen aus kleinen Meteoriten besteht. Wenn diese der Sonne nahe kommen, werden sie erhitzt, und es treten Explosionen ein; es bildet sich dann ein feiner Staub, der vordem nicht vorhanden gewesen war. Ist der Staub fein genug, so kann die Strahlung die Gravitation überwiegen und ihn von der Sonne forttreiben, und dieser fortgetriebene Staub kann als Kometenschweif in die Erscheinung treten.

Ich möchte indessen hier nicht bei diesem Gegenstande verweilen, sondern das Thema von einer anderen Seite betrachten.

Wir wollen wieder unsere kleine schwarze Kugel einführen und wollen sie 1 cm^2 im Querschnitt, also 1,13 cm im Durchmesser, und

von der Dichte der Erde machen. Die Gravitationsanziehung an ihr ist 42000 mal so groß wie der Strahlungsdruck.

Wir wollen jetzt den Einfluß der Größe des strahlenden Körpers betrachten. Wir wollen den Durchmesser der Sonne halbieren. Sie würde dann ein Achtel ihrer Masse und ein Viertel ihrer Oberfläche haben. Während also ihre Anziehung auf ein Achtel herabgesetzt würde, würde ihre Strahlung nur auf ein Viertel reduziert werden. Die Anziehung würde nun nur 21000 mal so groß sein wie die Abstoßung. Wir halbieren den Durchmesser nochmals, und die Anziehung wird nur noch 10500 mal so groß sein wie die Abstoßung. Setzen wir den Durchmesser auf $^1/_{42000}$ seines ursprünglichen Wertes herab, also auf etwa 20 (englische) Meilen, so würde die Anziehung dem Druck gleich werden.

Mit anderen Worten: Eine Sonne so heiß wie die unsrige und 20 (englische) Meilen im Durchmesser haltend, würde Körper von weniger als 1 cm Durchmesser abstoßen und könnte nur solche festhalten, die größer wären.

Es ist aber natürlich widersinnig, sich eine so kleine Sonne mit einer so hohen Temperatur wie 6000^0 vorzustellen. Wir wollen nun die Temperatur auf $^1/_{20}$, d. h. auf 300^0 absolut, heruntersetzen, also auf die Temperatur der Erde. Die Strahlung würde dadurch auf die vierte Potenz von $^1/_{20}$, also auf $^1/_{160000}$, reduziert, und der Durchmesser wäre auf $^1/_{160000}$ von 20 (englischen) Meilen, also auf etwa 20 cm, oder 8 Zoll (englisch) herabzusetzen, wenn wieder die Strahlung der Gravitation das Gleichgewicht halten sollte.

Es ist nicht sehr schwer zu zeigen, daß, wenn wir zwei gleiche Kugeln hätten, beide von der Dichte und der Temperatur der Erde, sich diese gegenseitig weder anziehen noch abstoßen würden — ihr Strahlungsdruck würde dem Gravitationsdruck das Gleichgewicht halten —, wenn ihre Durchmesser etwa 2,3 cm betragen würden, wenn sie in der Tat die Gestalt großer Marmel hätten.

Es muß daran erinnert werden, daß dies nur für Kugeln im freien Raume gilt, die keine merkliche Strahlung aus der Umgebung empfangen.

Wir sind anscheinend zu einem Resultat von einiger Bedeutung gelangt bei der Betrachtung der Anhäufung kleiner Meteorite. Stellen wir uns einen fein verteilten Strom kleiner Meteorite vor im Erdabstande von der Sonne. Sie werden dann, selbst wenn sie so groß wie Marmel sind, kein Bestreben zeigen, sich aufeinander zuzubewegen.

Sind sie kleiner, so können sie sogar das Bestreben zeigen, sich voneinander fortzubewegen und sich zu zerstreuen.

Es dürfte von Interesse sein, zu erwähnen, daß Wirkung und Gegenwirkung dann nicht gleich und entgegen gerichtet sind, wenn wir nur den strahlenden und den empfangenden Körper berücksichtigen, ohne dabei auch das dazwischen liegende Medium zu beachten. Wir wollen beispielsweise annehmen, daß zwei Kugeln A und B von je 2,3 cm Durchmesser und von der Dichte und der Temperatur der Erde einander bestrahlen. Dann werden sie, wie wir sahen, einander weder anziehen noch abstoßen, weil die Strahlung der Gravitation das Gleichgewicht halten wird. Wir wollen uns nun die Temperatur von A gesteigert und die von B erniedrigt denken. A wird alsdann B stärker stoßen als ziehen, und B wird von A abgestoßen werden, während B andererseits A stärker ziehen als stoßen wird, und A gegen B hingezogen werden wird. Das Ergebnis ist, daß A und B einander in der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte folgen werden. A wird B vor sich her jagen, und ihre Geschwindigkeiten werden, so weit diese Wirkung reicht, zu wachsen suchen. Es greift aber eine andere Wirkung ein, die wir als den Dopplereffekt bezeichnen wollen, und welche die Endgeschwindigkeit begrenzen wird.

Die Strahlung drückt rückwärts gegen jede Fläche, von der sie ausgeht. Wenn also eine Kugel, die im Raume in Ruhe ist, gleichmäßig nach allen Seiten hin strahlt, so wird sie gleichmäßig von allen Seiten gedrückt, und das Resultat ist reines Gleichgewicht zwischen den Drucken. Nehmen wir aber an, die Kugel sei in Bewegung. Sie folgt der Energie, welche sie nach vorn ausströmt, drängt sie dabei auf einen kleineren Raum zusammen und erhöht ihre Dichte. Infolgedessen wird der Druck von vorn ein wenig größer. Auf der anderen Seite weicht die Kugel vor der Energie, welche sie an der Rückseite ausströmt, zurück, verdünnt diese somit und vermindert ihre Dichte, und der Druck von hinten ist ein wenig kleiner. Das genaue Ergebnis ist eine der Bewegung widerstehende Kraft, eine Kraft von der Art der viskosen Reibung, welche immer die Geschwindigkeit zu vermindern sucht. Diese Kraft ist, wie sich zeigen läßt, um so größer, je größer die Geschwindigkeit und je höher die Temperatur des Körpers ist. In dem Falle der beiden Kugeln, wo A B vor sich her treibt, werden also die Geschwindigkeiten nur bis zu dem Punkte wachsen, bei welchem der Viskositätswiderstand der Differenz zwischen der Gravitationskraft und der Strahlungskraft gleich wird.

Es läßt sich nachweisen, daß diese verzögernde Kraft, welche von

der Bewegung herrührt, für die Erde auf ihrer Bahn um die Sonne sich auf etwa 2500 kg beläuft, und dieser Betrag würde in einem Jahre nur ungefähr $4 . 10^{-18}$ der lebendigen Kraft der Erde vernichten. Wahrscheinlich aber wird auch diese Kraft reichlich aufgewogen durch eine andere Strahlungskraft. Bei der Drehung der Erde um ihre Achse wird die der Sonne zugewandte Oberfläche erwärmt, aber diese Wärmewirkung ist etwas verzögert. Folglich ist die Atmosphäre, welche in der Bahn vorrückt, etwas kälter als diejenige, welche zurückweicht, und daher ist der Strahlungsdruck auf die vordere Hemisphäre etwas geringer als der Strahlungsdruck auf die hintere Hemisphäre, und im Ganzen ergibt sich eine Kraft, welche die Erde zu beschleunigen sucht. Diese Kraft ist wahrscheinlich viel größer als die verzögernde Kraft des Dopplereffekts. Aber selbst, wenn sie 25 mal so groß ist, wird sie nur 10^{-16} des augenblicklichen Bewegungsmomentes in einem Jahre erzeugen. Dieses Beispiel beleuchtet die Bedeutung des Strahlungsdruckes auf die größeren Körper im Sonnensystem.

Bei abnehmender Größe des Körpers können aber die Kräfte derart wachsen, daß sie Bedeutung gewinnen. Wir haben schon gesehen, daß der direkte Druck des Sonnenlichtes eine Beschleunigung erzeugt umgekehrt proportional dem Durchmesser der Kugel, auf welche es fällt, und der vom Dopplereffekt herrührende Widerstand erzeugt eine Verzögerung, welche gleichfalls umgekehrt proportional dem Durchmesser ist.

Betrachten wir beispielsweise ein absorbierendes Teilchen von $^1/_{400}$ cm Durchmesser und von der Dichtigkeit der Erde, welches in einer Bahn von gleichem Radius der Erdbahn um die Sonne kreisen möge. Der Strahlungsdruck wird dann zweierlei Wirkungen haben. In erster Linie wird der Druck der Sonnenstrahlung auf das Teilchen $^1/_{100}$ der Gravitation der Sonne betragen, und die Wirkung wird die gleiche sein, als ob die Masse der Sonne für dieses Teilchen um $^1/_{100}$ kleiner wäre als für die großen Planeten. Die Umlaufszeit des Teilchens, sein Jahr, wird daher um $^1/_{200}$ länger sein, wird also etwa 367 Tage betragen statt der $365\,^1/_4$ Tage. Würden Änderungen in der Energieemission der Sonne eintreten, so würden entsprechende Änderungen in der Umlaufszeit des Teilchens auftreten, und wenn wir diese nur genau messen könnten, so würden wir ein genaues Pyrheliometer oder Aktinometer haben. In zweiter Linie tritt der Dopplereffekt auf bei der Strahlung, welche das Teilchen aussendet. Derselbe erzeugt eine verzögernde Kraft in der Bahn des Teilchens, und infolge derselben wird das Teilchen sich in einer Spiralbahn bewegen, welche sich mit zunehmender Geschwindigkeit gegen die Sonne hin zusammenzieht.

Es läßt sich zeigen, daß das Teilchen zunächst mit einer Anfangsgeschwindigkeit von etwa 850 (englischen) Meilen jährlich sich nach innen bewegen würde.

Wir können zwar keine Teilchen beobachten, welche wie das hier angenommene sich unabhängig in der Erdbahn bewegen, doch haben wir guten Grund zu der Annahme, daß manche Kometen Staubwolken sind, und Enckes Komet z. B. zeigt einen Effekt von der Art, wie wir ihn erwarten dürften, denn seine Umlaufszeit wird kürzer.

Kürzlich hat Herr H. C. Plummer[1]) die Bewegung dieses Kometen vom Gesichtspunkt des Strahlungsdruckes untersucht und gefunden, daß die beobachtete Verkürzung der Umlaufszeit dieses Kometen sich erklären läßt aus der Annahme, daß derselbe aus Teilchen von der Dichte der Erde und von je etwa $^1/_{50}$ mm Durchmesser bestehe. Aber der Druck des Sonnenlichtes auf Teilchen von dieser Größe würde den Zug gegen die Sonne hin derart vermindern, daß der mittlere Abstand, etwa im Verhältnis von 1 auf 400 größer werden würde, als er sich aus dem Keplerschen Gesetz bei Anwendung auf die Planeten berechnet, und es erscheint kaum wahrscheinlich, daß der berechnete mittlere Abstand so stark abweicht.

Wenn indessen wirklich Kometen aus Staubteilchen bestehen, so ist es ganz zweifellos, daß dann auch die Wirkungen, welche wir hier diskutieren, vorhanden sein müssen. Die mittleren Abstände müssen größer sein als die Werte, die sich nach dem Keplerschen Gesetz aus den Umlaufzeiten berechnen lassen, und sie müssen sich allmählich gegen die Sonne hin nach innen bewegen. Was für Kometen gilt, muß auch allgemein für kleine Teilchen gelten. Kleine Meteoriten von Marmelgröße würden wahrscheinlich in einigen Millionen Jahren aus der Erdentfernung in die Sonne hineinfallen. Kleine Staubteilchen würden in einigen Tausend Jahren eingesaugt werden.

Tatsächlich ist die Sonne immer in Tätigkeit und erhält den Raum in ihrer Umgebung frei von Staub. Wenn die Teilchen sehr klein sind, so treibt die Sonne sie fort in den äußeren Raum hinaus. Sind sie größer, so zieht sie dieselben in sich hinein. Es ist sehr wohl möglich, daß wir ein sichtbares Beispiel für dieses Einziehen im Zodiakallicht haben, diesem ungeheuren staubartigen Ring, welcher sich von der Sonne aus bis weit über die Erde hinaus in den Raum er-

1) Monthly Notices R. A. S., Januar 1905.

streckt, und welcher zugleich das größte und das wunderbarste Glied des Sonnensystems ist.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 27. Februar 1905.)

Berichte.

Zerstreuung, Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen.

Von **W. Seitz.**

Literatur.

L. Austin u. H. Starke, Verh. D. phys. Ges. **4**, 106, 1902; Ann. d. Phys. **9**, 271, 1902.

H. Becquerel, Compt. rend. **128**, 774, 1899; **130**, 981, 1900; **132**, 371, 1901; **132**, 734, 1901; **132**, 1286, 1901; **136**, 977, 1903; Mem. de l'Ac. d. Sc. **41**, 207, 218; Phys. Ztschr. **5**, 561, 1904.

W. Cady, Ann. Phys. **1**, 678, 1900.

Th. Des Coudres, Wied. Ann. **62**, 134, 1897; Phys. Ztschr. **4**, 140, 1902.

J. E. Durack, Phil. Mag. **6**, 4, 29, 1902.

E. Gehrcke, Berl. Ber. **1901**, 461; Ann. Phys. **8**, 81, 1902.

E. Goldstein, Wied. Ann. **15**, 246, 1882; **51**, 622, 1894; **67**, 84, 1899; Verh. d. d. phys. Ges. **4**, 204—211, 1902.

G. Guglielmo, N. C. (4) **10**, 202, 1899.

H. Hertz, Wied. Ann. **19**, 816, 1883; **45**, 28, 1892.

W. Kaufmann, Wied. Ann. **69**, 112, 1899; Ann. Phys. **13**, 836, 1904.

F. Leininger, Phys. Ztschr. **4**, 573, 1903.

G. Leithäuser, Berl. B. **1902**, 13; Ann. Phys. **15**, 283, 1904.

P. Lenard, Berl. B. **1893**, 3; Wied. Ann. **51**, 225, 1894; **52**, 23, 1894; **56**, 225, 1895; Ann. Phys. **8**, 149, 1902; **12**, 449, 1903; **12**, 714, 1903; **15**, 485, 1904.

Mc Lennan, Ztschr. Phys. Chem. **37**, 513, 1901.

E. Merritt, Phys. Rev. **7**, 217, 1898.

F. Paschen, Ann. Phys. **14**, 164, 1904; **14**, 389, 1904; Phys. Ztschr. **5**, 502, 1904.

E. Riecke, Wied. Ann. **66**, 357, 1898.

E. Rutherford, Phil. Mag. **47**, 109, 1899; Phys. Ztschr. **3**, 517, 1902; Nature **66**, 318.

G. Seguy, Compt. rend. **122**, 134, 1896.

W. Seitz, Ann. Phys. **6**, 1, 1901; Phys. Ztschr. **3**, 552, 1902; Ann. Phys. **12**, 860, 1903; Phys. Ztschr. **5**, 395, 1904.

A. Schuller, Math. naturw. Ber. aus Ungarn **17**, 281, 1899 (1901).
J. Stark, Phys. Ztschr. **1**, 396, 1900; **2**, 233, 1901; **3**, 161, 235, 368, 1902; Verh. D. Phys. Ges. **4**, 167, 1902.
H. Starke, Wied. Ann. **66**, 49, 1898; Ann. Phys. **3**, 75, 1900; Phil. Mag. (5) **48**, 132, 1899; Verh. d. d. Phys. Ges. **4**, 221, 1902; **5**, 14, 1903.
E. Wiedmann u. H. Ebert, Erlanger Ber. 1891, 44.

Nachdem das Studium der Kathodenstrahlen mit zwingender Notwendigkeit zu der Annahme des negativen Elektrons geführt hat, wodurch unsere atomistische Anschauung der Materie vielfach modifiziert wurde, ergab sich von selbst die Frage: wie verhält sich das Elektron der Materie gegenüber, welche Wechselbeziehungen bestehen? Experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung können vorerst nur bei frei bewegten Elektronen, welche wir ganz allgemein, auf welche Weise sie auch erzeugt sein mögen, als Kathodenstrahlen bezeichnen, ausgeführt werden. Es müssen also die Erscheinungen beim Durchgang der Strahlen durch die Materie resp. beim Auftreffen auf dieselbe studiert werden.

1. Zerstreuung und Absorption der Kathodenstrahlen in Gasen.

Die ersten Messungen über die Zerstreuung und Absorption von Kathodenstrahlen in Gasen wurden von Lenard ausgeführt, nachdem es ihm gelungen war, dieselben aus dem eigentlichen Entladungsraum mit Hilfe eines dünnen Aluminiumfensters herauszuleiten. Er beobachtete, daß sich Gase den Kathodenstrahlen gegenüber verhalten, wie ein mehr oder minder trübes Medium dem Lichte gegenüber. Es legt also neben den diffus durch das Gas zerstreuten Strahlen immer noch ein Teil wenigstens eine gewisse Strecke ohne Veränderung zurück. Der Grad der Trübung hängt von der Geschwindigkeit der Teilchen und der Dichte des Gases ab. So ist in Luft von Atmosphärendruck noch auf eine Länge von mehreren Millimetern deutlich ein Strahlenbündel zu konstatieren, das erst allmählich vollständig diffus verläuft. Absorptionsmessungen wurden in folgender Weise ausgeführt: die vom Fenster ausgehenden Strahlen mußten ein Gas von gemessenem Druck durchsetzen; ein Fluoreszenzschirm wurde soweit genähert, daß er eben noch aufleuchtete. Bei dieser Anordnung war die Schwächung der Strahlen vor allem auf Rechnung der Absorption, weniger auf die der Diffusion zu setzen, und es sind daher die so gefundenen Koeffizienten als Absorptions- nicht als Diffusionskoeffizienten anzusehen. Es ergab sich durch diese Messungen, die, wie im zweiten Absatz besprochen werden soll, auch auf feste Körper ausgedehnt wurden, das bekannte Lenardsche

Gesetz, wonach die Absorption der Kathodenstrahlen durch die Materie unabhängig von deren Aggregatszustand und der chemischen Natur wenigstens mit einiger Annäherung lediglich durch die Masse gegeben ist; Medien gleicher Dichte sollen also gleich stark absorbieren. Einige wichtige Werte der Lenardschen Messungen sind in Tabelle 1 angegeben. Der Absorptionskoeffizient b ist berechnet nach der Formel $J = J_0 e^{-bd}$, wobei J und J_0 die Intensitäten der Strahlen vor und nach dem Passieren des absorbierenden Mediums von der Dicke d sind.

Tabelle 1.

	b/Dichte
Wasserstoff (760 mm Druck)	5610
Luft (760 mm Druck)	2780
SO_2 (760 mm Druck)	3110
Papier.	2070
Aluminium . , ... , .	2650
Gold	2880
Glas . . . . , ...	3160

Diese Regel gilt nur annähernd; vor allem weicht der Wasserstoff in seinem Verhalten erheblich davon ab. Dieses Absorptionsgesetz bei Gasen konnte auf andere Weise Mc Lennan bestätigen. Sehr genaue Messungen und zwar nach einer elektrischen Methode führte Kaufmann aus. Er ließ ein Strahlenbündel das Gas in einem Metallzylinder passieren. Durch Zerstreuung und Absorption im Gase wird ein Teil der Elektronen zurückgehalten und gibt seine Ladung an den Metallzylinder ab, während der Rest in einem zweiten Zylinder aufgefangen wird. Erfolgt die Schwächung des Bündels nach dem Gesetz $\frac{dJ}{dx} = Jb$, so berechnet sich b aus der am ersten und zweiten Zylinder gemessenen Ladung.

Kaufmann nimmt an, die Schwächung der Strahlen werde vor allem durch Diffusion hervorgebracht und nennt daher b einen Diffusionskoeffizienten, während er, nach neueren Beobachtungen zu schließen, doch richtiger ebenfalls als Absorptionskoeffizient zu betrachten ist. Die Messungen wurden bei Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlendioxyd und Stickoxydul ausgeführt, bei Drucken zwischen 0,02 und 0,04 mm Quecksilber; die Kathodenstrahlen wurden durch Spannungen von 2000 bis 8000 Volt erzeugt. Eine merkwürdige Gesetzmäßigkeit ergab sich, indem $\frac{bV}{p}$ für ein und dasselbe Gas eine von V und p unabhängige Konstante ist.

Ähnliche Messungen nach einer analogen Methode führte später Lenard bei Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und Argon aus, wobei die Gasdrucke zwischen 0,03 und 0,04 mm *Hg* lagen und die Kathodenspannungen zwischen 4 und 4000 Volt variierten. Kathodenstrahlen so geringer Geschwindigkeit wurden durch ultraviolettes Licht, das auf eine negativ geladene Platte fiel, in der von Lenard vielfach erprobten Weise erzeugt. Freilich können diese Messungen infolge der Inkonstanz der Lichtquelle nicht den gleichen Grad von Genauigkeit beanspruchen, wie die von Kaufmann ausgeführten; doch besteht ceteris paribus der Größenordnung nach Übereinstimmung zwischen den von beiden gefundenen Werten. Aus den Lenardschen Zahlen geht aber mit Sicherheit hervor, daß die Beziehung $\frac{bV}{p}$ in diesem großen Spannungsbereich auch nicht angenäherte Gültigkeit besitzt, wenn z. B. V bei Kohlensäure von 4 auf 1000 wächst, sinkt $\frac{b}{p}$ von 38,8 auf 9,53. Mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit wächst der Absorptionskoeffizient und zwar anfangs in immer steigendem Maße, dann unter 100 Volt Kathodenspannung langsamer und scheint Grenzwerten zuzustreben, die für die einzelnen Gase charakteristisch sind. Der Verlauf von $\frac{b}{p}$ mit V ist aus folgenden Kurven zu ersehen.

Ein ganz exceptionelles Verhalten zeigt auch hier wieder der Wasserstoff, welcher bei Spannungen von über 30 Volt viel durchlässiger als andere Gase ist, dagegen bei solchen unter 30 Volt das Absorptionsvermögen der andern noch übertrifft. Das Lenardsche Gesetz, daß gleiche Massen gleich stark absorbieren, gilt bei niederen Geschwindigkeiten noch weniger als bei größeren; die Zerstreuung der Strahlen geht in bezug auf den Gasdruck ungefähr parallel der Absorption,

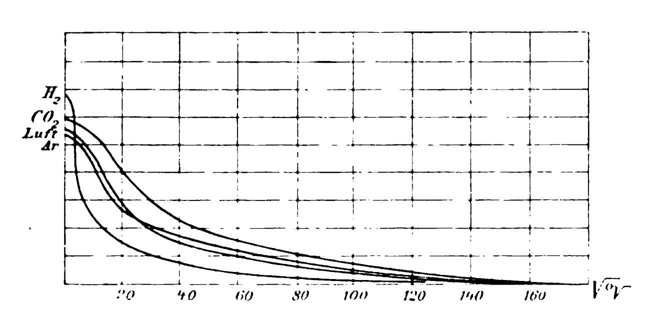


Fig. 1.

sie kommt aber bei Kathodenpotentialen von mehr als 500 Volt und den gewählten niederen Gasdrucken nicht sehr in Betracht. Bei den geringen Spannungen ist aber sicherlich der Verlust an Strahlen durch Zerstreuung nicht zu vernachlässigen.

Beim Durchgang von Kathodenstrahlen durch Gase tritt zu der Zerstreuung und Absorption noch ein weiterer Vorgang, welcher die Verhältnisse noch weniger übersichtlich gestaltet. Goldstein hat schon im Jahre 1899 die Ansicht ausgesprochen, Kathodenstrahlen erzeugen in Gasen sekundäre Kathodenstrahlen und hieraus erklärte er die Entstehung des negativen Glimmlichts. Lenard stellte eine Reihe von Versuchen an, welche in der Tat auf die Existenz solcher sekundärer Kathodenstrahlen hinweisen. Darnach ist ihre Geschwindigkeit so klein, daß sie feste Körper nicht zum Leuchten bringen; sie müssen daher durch ein elektrisches Feld erst beschleunigt werden, um auf den Fluoreszenzschirm zu wirken. Dagegen scheint ein primäres bewegtes Elektron eine sehr große Zahl solcher sekundärer Elektronen beim Durchgang durch ein Gas hervorbringen zu können.

Bei geringen Geschwindigkeiten der primären Teilchen, nämlich unter 500 Volt Kathodenspannung soll die Sekundärstrahlung hinter der Diffusion zurücktreten und bei 11 Volt Kathodenspannung verschwinden. Ein Maximum liegt bei 300—500 Volt; bei größeren Geschwindigkeiten der Primärstrahlen nimmt sie ab. Durch die Beobachtung dieser Sekundärstrahlung findet der ganze Vorgang der Gasionisation unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen eine einfache Erklärung, während die frühere Vorstellung einer direkten Spaltung des neutralen Moleküls in ein positives und ein negatives Ion, welche aus der Theorie der Elektrolyte herübergenommen ist, bei den nicht zusammengesetzten und vor allem bei den einatomigen Gasen auf Schwierigkeiten stieß. Auch die Beobachtung von Durack, wonach schnelle Kathodenstrahlen mit wachsender Geschwindigkeit eine immer geringere Ionisation in einem Gase hervorbringen, steht damit im Einklang.

Nimmt man an, die ganze Gasionisierung bestehe in einer solchen Abspaltung von negativen Elektronen, d. h. in der Erzeugung von Sekundärstrahlen, so muß man nach Messungen von Durack schließen, daß ein Elektron von der Geschwindigkeit $0{,}4 \cdot 10^{10}$ cm/sec in Luft von Atmosphärendruck 304 sekundäre Elektronen frei macht, ehe es selbst durch Absorption vernichtet wird.

An die, bei Kathodenstrahlen angestellten Messungen schließen sich die Versuche mit β-Strahlen, jenem Teil der Becquerelstrahlen, welche der Theorie nach aus Elektronen bestehen, deren Geschwindigkeiten nicht

weit unter der Lichtgeschwindigkeit liegen. — Die Absorption von β-Strahlen in Gasen wurde von Rutherford bestimmt, und auch hier bestätigte sich das Gesetz, daß dieselbe umgekehrt proportional dem Gasdrucke ist. — Ähnliche Messungen führte Strutt aus, wobei die Ionisation in einem Gas als Maß für die Absorption der Strahlen diente. Die Absorptionskoeffizienten sind entsprechend der großen Geschwindigkeit der Teilchen viel kleiner als bei den schnellsten Kathodenstrahlen in Entladungsröhren; doch hängen sie ebenfalls im wesentlichen nur von der Dichte, nicht von der Natur der Gase ab. Dies gilt auch bei den sehr stark durchdringenden γ-Strahlen, bei denen es jedoch noch zweifelhaft ist, ob man sie als Kathodenstrahlen von Lichtgeschwindigkeit oder als Röntgenstrahlen ansehen soll.

Als Beispiele sind einige der von Strutt gefundenen Zahlen in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

		Absorptionskoeffizienten (relativ auf Luft bezogen).	
	Relative Dichte	γ-Strahlen	β-Strahlen
Wasserstoff	0,0693	0,157	0,218
Luft	1	1,00	1,00
Kohlensäure	1,53	1,57	—
Schwefeldioxyd . . .	2.19	2,32	1,92
Methyljodid	5,05	5,18	3,74

2. Absorption in festen Körpern.

Nachdem Hertz konstatiert hatte, daß dünne Metallblättchen von Kathodenstrahlen durchdrungen werden, hat zuerst im Jahre 1894 Lenard diese Erscheinung bei verschiedenen Materialien mit dem Fluoreszenzschirm untersucht und das schon oben erwähnte Gesetz gefunden, wonach die Größe der Absorption mit einiger Annäherung nur von der Masse der durchsetzten Substanz, nicht aber von deren chemischer Natur oder vom Aggregatszustand abhängt. (Siehe Tabelle 1.)

Die Gültigkeit dieses Gesetzes konnte bei einigen Metallen Seitz nach einer elektrischen Meßmethode bestätigen. Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von β-Strahlen durch Strutt führte zu einem ähnlichen Resultate. Nach quantitativen Messungen von Seitz, bei welchen als Maß für die Menge der hindurchgedrungenen β-Strahlen die von ihnen transportierte Ladung diente, wächst das Absorptionsvermögen gleicher Massen pro Flächeneinheit mit dem Atomgewicht des betreffenden Stoffs.

Einige aus dieser Arbeit stammende Zahlen sind in Tabelle 3 enthalten:

Tabelle 3.

	Relative Massen gleicher Absorption	Atomgewicht
Blei	0,745	206,9
Platin	0,84	194,8
Silber	1,00	107,9
Schwefel	1,34	32,0
Aluminium . . .	1,56	27
Kohle	1,86	12

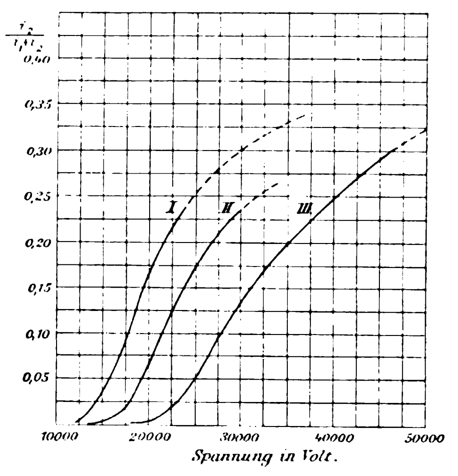
Was nun den absoluten Wert der Absorptionskoeffizienten, welche durch die Gleichung $J = J_0 e^{-\alpha d}$ (J_0 = Intensität der auffallenden, J der durchgehenden Strahlen, d = Dicke des Blättchens, α = Absorptionskoeffizient) definiert ist, betrifft, so herrscht zwischen den verschiedenen Messungen meist geringe Übereinstimmung sowohl bei den durch Entladung hervorgerufenen Kathodenstrahlen, als bei den β-Strahlen der radioaktiven Substanzen. Derselbe ist nämlich sehr verschieden, je nach der Dicke der untersuchten Schicht. Es wächst α sehr erheblich mit Zunahme von d, wenn die ursprünglichen Strahlen homogen, d. h. von einerlei Geschwindigkeit waren. Wenn sie dagegen inhomogen sind, wie z. B. die β-Strahlen, so nimmt α mit d ab, weil zuerst die langsameren Strahlen absorbiert werden und ein schnellerer, weniger absorbierbarer Rest übrig bleibt. Dies wird durch folgende, bei β-Strahlen gefundene Werte von α demonstriert.

d	α
0,001665	132,5
0,01239	82,5
0,02705	65,4

Von größtem Interesse ist die Veränderlichkeit von α mit der Geschwindigkeit v der ursprünglichen Strahlen. Eine Abnahme von α mit wachsendem v war bereits in der ersten Arbeit von Lenard konstatiert worden und ist seitdem mehrfach genauer studiert worden, nämlich von Seitz, Lenard, Leithäuser. Alle gelangten zu dem Resultat, daß α mit wachsendem v sehr schnell abnimmt. Diese Beziehung des Durchdringungsvermögens zu v ist wohl am besten aus folgenden, der Arbeit von Seitz entnommenen Kurvendiagrammen zu ersehen, in welchem die Spannungen die Abszissen, die Ordinaten das Verhältnis der hindurchgedrungenen zur einfallenden Strahlenmenge darstellt.

Aus all dem erklärt sich von selbst auch das hohe Durchdringungsvermögen der β-Strahlen. Neuerdings sind in den Bereich dieser Untersuchungen auch die magnetisch unablenkbaren γ-Strahlen, welche ebenfalls aus bewegten Elektronen und zwar aus solchen von Lichtgeschwindigkeit oder nahezu Lichtgeschwindigkeit anzusehen wären, durch Paschen hereingezogen worden. Darnach kommt den γ-Strahlen ein endlicher Grenzwert von α zu, der noch viel kleiner ist, als bei den schnellsten, bis jetzt gemessenen β-Strahlen.

Die Frage, ob die Kathodenstrahlen beim Durchgang durch feste Körper eine Geschwindigkeitsänderung erleiden, wurde in letzter Zeit



Figur 2.

gelöst. Während diesbezügliche Untersuchungen von Lenard und von Seitz ein negatives Resultat gaben, was seinen Grund in den hohen Entladungspotentialen des verwendeten Induktoriums hatte, fand Leithäuser und gleichzeitig Des Coudres, daß ursprünglich homogene Kathodenstrahlen nach dem Passieren eines Fensters inhomogen sind, also im elektrischen und magnetischen Felde ein sogenanntes Spektrum liefern und zwar ist die Schnelligkeit der am wenigsten abgelenkten Strahlen immer noch kleiner als die der primären. Es erleiden demnach sämtliche Elektronen eine Verzögerung, aber in verschiedenem Grade. Je höher die primäre Geschwindigkeit und je dünner das Fenster ist, desto geringer ist die Dispersion und der Unterschied zwischen der Geschwindigkeit der am wenigsten verzögerten Strahlen und derjenigen der Primärstrahlen. Daß es sich in der Tat nur um

eine Veränderung von v und nicht der spezifischen Ladung $\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)$, welche ja ebenfalls die Dispersion erklären würde, handelt, wurde von Starke durch gleichzeitige Beobachtung der magnetischen und elektrischen Ablenkbarkeit sichergestellt.

Eine Bestimmung der Intensität, d. h. der Elektronenmenge, in den einzelnen Teilen des magnetischen Spektrums ergab, daß der größte Teil den am wenigsten abgelenkten Strahlen zukommt und daß die Intensität sehr schnell nach der Seite der stärker abgelenkten abnimmt.

Aus der Verzögerung der Strahlen erklärt sich auch, warum der Absorptionskoeffizient mit wachsender Schichtendicke zunimmt, wie oben angeführt.

Es bleibt natürlich die Frage offen, ob der langsamste Teil der Strahlen hinter dem Fenster als verzögerte Primärstrahlen oder als neu hinzugekommene Sekundärstrahlen anzusehen ist. Letzteres ist früher schon von Thomson vermutet worden. Diese Ansicht wird auch durch die obengenannte Erscheinung in Gasen sowie durch später bei der Reflexion zu besprechende, bestärkt. Eine Sekundärstrahlung haben beim Durchgang von β-Strahlen durch Metallblätter Becquerel und neuerdings auch Paschen beobachtet. Metallfolie von geeigneter Dicke kann, auf die photographische Platte in den Weg der Strahlen gelegt, die Wirkung derselben verstärken, was sich nur dadurch erklären läßt, daß in dem Metall eine sekundäre Strahlung, welche photographisch wirksamer als die primäre ist, erzeugt wird. Die magnetische Ablenkbarkeit dieser Sekundärstrahlen wurde von Becquerel nachgewiesen. In ähnlicher Weise wird die Schwärzung verstärkt, wenn Metallstücke sich unter der Platte in Berührung mit der empfindlichen Schicht befinden, das radioaktive Präparat dagegen über der Platte, so daß die Strahlen zuerst das Glas, dann die Schicht, dann das Metall treffen.

Die Kathodenstrahlen verlaufen auf der Rückseite des Fensters nach allen Seiten und zwar nach qualitativen Beobachtungen von Leithäuser bei niederen Kathodenspannungen ziemlich gleichmäßig, bei höheren aber, wie Des Coudres und auch Leithäuser zeigen konnten, wiegen die zentralen Strahlen vor. Nach Des Coudres folgt die Intensität der nach verschiedenen Richtungen ausgesandten Strahlen nicht dem Cosinusgesetz, sondern nimmt mit wachsendem Winkel gegen die Normale schneller ab und zwar destomehr, je dünner das Fenster. Auch scheinen die seitlichen Strahlen stärker verzögert zu sein als die

zentralen. Quantitative Messungen über den Verlauf von Strahlen hinter einem Fenster fehlen bis jetzt.

3. Reflexion.

Kathodenstrahlen werden an der Oberfläche von Metallen, die mit der Erde verbunden sind, diffus reflektiert, wie zuerst Goldstein, ferner auch Wiedemann und Ebert durch die Fluoreszenz des Glases konstatiert hatten. Der Reflexionskoeffizient r, dies ist das Verhältnis der reflektierten Strahlenmenge zu der auftreffenden, wobei als Maß für die Intensität der Strahlen ihre elektrische Ladung dient, wurde von Starke quantitativ bei verschiedenen Metallen und verschiedenen Entladungsspannungen für senkrechte Inzidenz bestimmt. In dem Meßbereich von 3000 bis 30000 Volt ist r von der Spannung unabhängig. Für Aluminium z. B. beträgt r 28,2 Proz., für Kupfer 45,5 Proz., für Platin 72 Proz.

Es wächst r mit der Dichte des Reflektormetalls. Ob dieses auf Hochglanz poliert oder gerauht ist, hat bei normaler Inzidenz keinen Einfluß.

Die Abhängigkeit der in einer bestimmten Richtung reflektierten Strahlenmenge wurde von Swinton und später von Seitz eingehend studiert. Bezeichnet man den Winkel, welchen der eben beobachtete reflektierte Strahl mit der Normalen des Reflektors bildet, als Emanationswinkel, so nimmt die Intensität bei senkrechter Inzidenz annähernd mit dem Cosinus des Emanationswinkels ab. Bei schiefwinkeliger Inzidenz herrschen sehr komplizierte Verhältnisse, auch verhalten sich dabei die einzelnen Metalle verschieden. Dies findet vielleicht eine Erklärung in folgendem von Austin und Starke beobachteten Phänomen. Schaltet man in die Erdleitung des Reflektors ein Galvanometer ein, so gibt dieses bei senkrechter Inzidenz den negativen Strom, welcher dem absorbierten Teil der auffallenden Kathodenstrahlen entspricht, an. Dieser Strom wird immer kleiner mit wachsendem Inzidenzwinkel und geht schließlich über Null zu positiven Werten. Dieser Wechsel des Vorzeichens bei der Reflektorladung tritt ein an Aluminium bei einem Inzidenzwinkel von 80°, falls die Kathodenspannung 9000 Volt beträgt, an Kupfer bei 70° resp. 80°, falls die Kathodenspannung 5000 resp. 8700 Volt ist, an Platin bei 60° und und 9000 Volt Kathodenspannung.

Die beiden Forscher konnten nachweisen, daß diese eigentümliche Erscheinung nur durch Emission sekundärer Kathodenstrahlen, welche durch das Auftreffen der primären hervorgerufen werden, sich erklären läßt. Es müssen also soviel sekundäre, negative Teilchen ausgesandt

werden, daß dadurch nicht allein die Ladung der absorbierten primären Strahlen kompensiert wird, sondern sogar eine positive Ladung zurückbleibt.

Diese sekundäre Strahlung wächst mit dem Inzidenzwinkel und verschwindet bei senkrechter Inzidenz; sie ist desto größer, je besser die Politur, je größer die Dichte des Reflektormetalls ist, und nimmt mit wachsender Primärgeschwindigkeit ab. Austin und Starke schließen ferner aus ihren Versuchen, daß die Geschwindigkeit der sekundären Elektronen von derselben Größenordnung wie die der primären sei. Doch könnte man die Tatsache, daß der bei schiefer Inzidenz auftretende positive Reflektorstrom verschwindet, wenn durch Einschalten einer Akkumulatorenbatterie in die Reflektorleitung der Reflektor auf 3 bis 4 Volt geladen wird, auch so deuten, daß die Geschwindigkeit der Emission einer beschleunigenden Kraft von dieser Größe entspricht und daß daher die Elektronen durch diese Spannung wieder zurückgezogen werden.

In neuester Zeit hat Lenard das gleiche Phänomen untersucht und ist dabei zu Resultaten gelangt, welche von den eben besprochenen teilweise abweichen. Die Primärstrahlen waren photoelektrisch erzeugt und ihre Geschwindigkeit entsprach Spannungen zwischen ungefähr 10 und 4000 Volt. Die Sekundärstrahlung ist bei den kleinsten untersuchten Primärspannungen, dies ist unter 100 Volt, verschwindend, nimmt dann bis 400 Volt zu, hierauf langsam ab. Die Intensität der sekundären Emission ist nach den Messungen von Lenard unabhängig von der Größe des Inzidenzwinkels, sowie von der Güte der Politur, sie kann unter Umständen erheblich größer als die der Primärstrahlen sein. Am wirksamsten zeigte sich Aluminium.

Die Geschwindigkeit der sekundären Strahlen wurde stets als sehr klein gefunden, sie entspricht z. B. bei Verwendung von Platin als Reflektormetall einer Beschleunigung von 10,8 Volt oder bei Kupfer einer solchen von 7 Volt; denn wurde der Reflektor auf +10,8 resp. +7 Volt geladen, so hörte die Sekundärstrahlung auf. Bei den teilweise sich widersprechenden Ergebnissen von Lenard einerseits und Starke und Austin andererseits, erscheint es zweifelhaft, ob in diesen beiden Untersuchungen wirklich genau dasselbe Phänomen oder zwei verschiedene der Beobachtung vorlagen.

Die Frage, ob Kathodenstrahlen ihre Geschwindigkeit bei der Reflexion ändern, wurde bereits früher als die analoge, sich auf den Durchgang durch feste Körper beziehende, geprüft. Merritt gelangte zunächst zu einem negativen Resultat, während Cady fand, daß ein

von Kathodenstrahlen von bekannter Geschwindigkeit getroffenes Thermoelement im Vergleich zu der absorbierten Ladung zu stark erwärmt wurde, was selbstverständlich ist, wenn die Elektronen bei der Reflexion einen Teil ihrer lebendigen Kraft an den Reflektor abgeben. Gehrcke konnte dann in der Tat nachweisen, daß homogene Strahlen durch die Reflexion inhomogen werden, also ein magnetisches Spektrum liefern. Doch im Gegensatz zu der analogen Erscheinung, die beim Durchgang durch Blättchen auftritt und von Leithäuser studiert wurde, hat der am wenigsten abgelenkte Teil des Kathodenstrahlenspektrums die gleiche Geschwindigkeit oder doch keine nachweisbare kleinere als die ursprünglichen homogenen Strahlen. Dies erklärt sich sehr einfach durch die Annahme, daß dieser Teil von Strahlen herrührt, die nur sehr wenig tief in das Metall eingedrungen sind.

Die Intensitätsverteilung im Spektrum ist abhängig von der Natur des Reflektormetalls; je dichter dieses ist, destomehr konzentriert sich die Intensität auf den am wenigsten oder gar nicht verzögerten Anteil. Der Versuch von Gehrcke wurde von Starke wiederholt und durch Beobachtung der elektrischen und magnetischen Ablenkbarkeit wurde auch hier entschieden, daß nicht $\frac{\varepsilon}{\mu}$, sondern v sich verändert.

4. Theoretische Erklärungsversuche.

Eine Theorie aller angeführten Vorgänge zu geben, stößt vorerst auf Schwierigkeiten, zumal da nach der neuesten Erkenntnis die meisten Erscheinungen durch die sekundäre Emission verschleiert werden. Theoretische Erklärungen wurden von Kaufmann, Stark, Thomson, Lenard und Warburg versucht. Das oben genannte Lenardsche Absorptionsgesetz wird verständlich, wenn man wie Kaufmann, Thomson und Lenard annimmt, die Materie bestehe aus Uratomen einerlei Art, so daß jedes Atom aus einer, seinem Gewicht proportionalen Zahl von Uratomen zusammengesetzt ist. Dann erfolgt die Absorption der Kathodenstrahlen proportional dieser Zahl per Volumeneinheit, also der Dichte. Wenn ein Elektron von etwa $0{,}4.10^{10}$ cm/sec Geschwindigkeit in Luft von Atmosphärendruck Wege von etwa 1 cm Länge geradlinig zurücklegen kann, wie Lenard fand, so muß es sicherlich das Innere einer großen Anzahl von Molekülen, ungefähr 5000 frei durchqueren. (Bei dieser Berechnung wird freilich die willkürliche Annahme gemacht, als hätten die Moleküle den Elektronen gegenüber ein ähnliches Volumen wie dasjenige, das sich aus der Gastheorie be-

rechnet.) Auch dies wird durch die Annahme der Uratome, welche nur einen kleinen Raum des sogenannten Molekularvolumens effektiv erfüllen und zwar in relativ großen Abständen, plausibel. Zwischen den letzteren und den Elektronen wirken Kräfte, nach den genannten Theorien sind es Anziehungskräfte. Das Kathodenstrahlenteilchen wird, falls es in die Wirkungssphäre eines Uratoms gelangt, eine Ablenkung aus seiner ursprünglichen Bahn erleiden, mehr oder minder, je nach seiner Geschwindigkeit. Die Molekulargeschwindigkeit wird gegenüber der der Elektronen vernachlässigt. Eine solche Ablenkung scheint immer mit einem gewissen Verlust an lebendiger Kraft verbunden zu sein. Auf diese Weise werden die Strahlen inhomogen, sie werden zerstreut und teilweise gezwungen, wieder in den Raum, aus dem sie kamen, zurückzukehren, d. h. sie werden reflektiert. Außerdem werden bei jeder Durchquerung eines Moleküls ein oder auch mehrere Elektronen frei gemacht, welche die Sekundärstrahlen bilden, teilweise verlieren sie ihre lebendige Kraft vollständig, d. h. sie werden absorbiert.

Die Abweichungen vom Lenardschen Gesetz lassen sich mit Hilfe der von Thomson und von Lenard gemachten Annahme einer bestimmten Wirkungssphäre der Uratome, welche eine Funktion der Geschwindigkeit sei, gut erklären. Wenn nämlich, was bei niederen Geschwindigkeiten der Fall ist, die Wirkungssphären der einzelnen Uratome so groß sind, daß sie teilweise übereinandergreifen, dann kann das Absorptionsvermögen nicht mehr der Anzahl derselben proportional sein. Thomson hat auch einige Berechnungen der freien Weglängen der Kathodenstrahlenteilchen in Gasen angegeben. Nach seiner Ansicht besteht ein großer Teil der reflektierten oder hindurchgegangenen Strahlen aus Sekundärstrahlen.

Während die Thomsonsche und Lenardsche Darstellung im wesentlichen einander gleich sind, so geht die Warburgsche von ganz andern Gesichtspunkten aus. Warburg legt seinen Berechnungen, die sich auf die in Berlin von Gehrcke, Austin, Starke und Leithäuser ausgeführten Messungen stützen, die Gesetze der kinetischen Gastheorie zugrunde und nimmt eine Abstoßungskraft zwischen den Elektronen und den Molekülen der Materie an, welche eine Funktion der Entfernung ist. Da aber die Sekundärstrahlung ganz vernachlässigt ist, dürften die präzisen Berechnungen, welche auch teilweise mit dem Ergebnis des Experiments im Einklang stehen, kaum von allgemeiner Gültigkeit sein.

(Eingegangen 8. Dezember 1904).

Über die Theorien der Elektrokapillarität.

Von **F. Krüger.**

Literatur.

1. F. v. Lerch, Ann. d. Phys. **9**, 434, 1902.
2. G. Lippmann, Ann. chim. phys. (5) **5**, 494, 1875.
3. Die ältere Literatur in Nernsts Referat über Berührungselektrizität, Beilage zu Wied. Ann. **58**, 1896, Heft 8, und in Ostwald, Chem. Energie.
4. S. W. J. Smith, Zeitschr. phys. Chem. **32**, 433, 1900.
5. Kučera, Ann. d. Phys. **11**, 529 u. 698, 1903.
6. Lenkewitz, Dissertation, Münster 1904.
7. Christiansen, Ann. d. Phys. **16**, 382, 1905.
8. Gouy (Zusammenfassung früherer Arbeiten), Ann. de chim. phys. (7) **28**, 145, 1903.
9. H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abh. I, 925.
10. Warburg, Wied. Ann. **41**, 1, 1890.
11. G. Meyer, Wied. Ann. **56**, 680, 1895.
12. Planck, Wied. Ann. **44**, 385, 1891.
13. Nernst, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 29, 1897/98.
14. Palmaer, Zeitschr. phys. Chem. **25**, 265, 1898; **28**, 257, 1899.
15. van Laar, Zeitschr. phys. Chem. **41**, 385, 1902.
16. F. Krüger, Nachr. d. Ges. d. W. zu Göttingen, math.-phys. Klasse, 1904, H. 1.
17. M. Wien, Wied. Ann. **58**, 37, 1896; Warburg, ibid. **67**, 493, 1899; Ann. d. Phys. **6**, 125, 1901; E. Neumann, Wied. Ann. **67**, 499, 1899; Scott, ibid. **67**, 388, 1899; F. Krüger, Zeitschr. phys. Chem. **45**, 1, 1903.
18. G. Meyer, Wied. Ann. **67**, 433, 1899.
19. Billitzer, Ann. d. Phys. **11**, 902 u. 937, 1903.
20. Billitzer, Zeitschr. phys. Chem. **51**, 167, 1905.

Die elektrokapillaren Eigenschaften der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten gehören zu den wenigen gut meßbaren, die eingehendere Schlüsse auf die elektrischen und allgemein physikalisch-chemischen Zustände solcher Grenzflächen gestatten. Während über das elektrokapillare Verhalten der Berührungsfläche gewöhnlicher Flüssigkeiten erst sehr wenig Untersuchungen vorliegen [1]), ist über das des Quecksilbers in Lösungen der verschiedensten Elektrolyte seit der grundlegenden Arbeit von G. Lippmann [2]) eine überreiche Literatur, vor allem experimenteller, aber auch theoretischer Art, erschienen. Zu den älteren Experimentalarbeiten von Ostwald, Paschen, Rothmund, G. Meyer usw. [3]) sind neuerdings noch hinzugekommen die Untersuchungen von S. W. J. Smith [4]), Kučera [5]), Lenkewitz [6]), Christiansen [7]) und vor allem die Weiterführung der umfassenden Messungen von Gouy [8]).

Das weitgehende Interesse, das in der großen Anzahl dieser Arbeiten zutage tritt, ist vor allem begründet in der durch die theoretische Deutung der Elektrokapillarkurve des Quecksilbers, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der polarisierenden elektromotorischen Kraft darstellt, eventuell gegebenen Möglichkeit, den Punkt des Verschwindens der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und dem Elektrolyten, den sogenannten absoluten Nullpunkt der Potentialdifferenz zu bestimmen, der nach der Nernstschen Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen definiert ist durch die Gleichheit der Lösungstension P und des osmotischen Druckes p der Ionen. Die direkten Messungen der elektromotorischen Kräfte verschiedener Metalle in ihren Metallsalzlösungen geben nur die Differenzen der sogenannten elektrolytischen Potentiale, resp. die Verhältnisse der verschiedenen Lösungstensionen; die Annahme irgend eines willkürlichen Nullwertes, dessen Wahl lediglich praktische Rücksichten bedingen, genügt wohl den meisten Zwecken der Elektrochemie, die Kenntnis des Absolutwertes der Lösungstensionen dürfte dagegen eine weitgehende Bedeutung gewinnen, sobald es einmal gelänge, diese Größe in Beziehung zu anderen bekannten Eigenschaften der Metalle zu setzen.

Die Möglichkeit, den absoluten Nullpunkt zu bestimmen, wurde gegeben durch die thermodynamischen Theorien von Lippmann und Helmholtz.[9]) Beide fußen auf der Annahme, daß eine polarisierbare Elektrode wie ein Kondensator aufzufassen sei, daß die vom polarisierenden Strome mitgeführten Elektrizitätsmengen sich als positive und negative Belegungen einer elektrischen Doppelschicht der Grenzfläche auflegen. Während Lippmann die Elektrode wie einen gewöhnlichen Kondensator auffaßt, berücksichtigt Helmholtz noch die Arbeit, welche beim Übertritt der Elektrizität vom Metall in die Lösung zu leisten ist. Beide Theorien führen zu dem Resultat

$$\frac{d\gamma}{dE} = -\varepsilon,$$

worin γ die Oberflächenspannung, E die Potentialdifferenz an der Elektrode und ε die Flächendichte der Elektrizität bedeutet. Daraus folgt, daß γ ein Maximum ist, für $\varepsilon = 0$, also auch für $E = 0$. Der Grund der Verringerung von γ diesseits und jenseits des Maximums liegt also nach Helmholtz in der elektrostatischen Abstoßung der elektrisch geladenen Oberflächenschichten. Führt man mit Lippmann die Kapazität der Doppelschicht als eine Konstante ein, so ergibt sich als Form der Elektrokapillarkurve eine Parabel. Da angenommen ist, daß ε nur durch den polarisierenden Strom geändert werden kann und daß das

der natürlichen Potentialdifferenz entsprechende ε sich nur sehr langsam ausbildet, so folgt nach Helmholtz, daß ε sich bei steter Vergrößerung der Oberfläche immer mehr verringert und Null wird, daß also eine Tropfelektrode keine Potentialdifferenz gegen die Lösung besitzt.

Damit waren also zwei Wege gegeben, um absolute Potentialdifferenzen zu bestimmen, einmal durch Messen des Maximums der Oberflächenspannung, zweitens durch Verwendung der Tropfelektrode. Den letzteren Weg schlug Ostwald und nach ihm besonders Paschen ein, der durch Einführung der Strahlelektrode, d. h. einer Tropfelektrode, deren Zerreißungspunkt in der Flüssigkeitsoberfläche liegt, erst ein exaktes Messen ermöglichte. Eine Anzahl Forderungen der Lippmann-Helmholtzschen Theorie zeigte sich erfüllt: die Tropfelektrode zeigte dasselbe Potential wie eine zum Maximum der Oberflächenspannung in demselben Elektrolyt polarisierte Elektrode; das Maximum der Oberflächenspannung war in einer großen Zahl von Lösungen sehr nahe gleichgroß; die Differenz der Potentiale, welche das Quecksilber in verschiedenen Elektrolyten zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten, war gleich der elektromotorischen Kraft einer aus Quecksilberelektroden in diesen Lösungen gebildeten Kette.

Da wir kein zweites bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall besitzen, so war die überaus wünschenswerte Kontrolle der Bestimmung des absoluten Nullpunktes nicht ausführbar. Bekanntlich aber zeigen schon sehr verdünnte Amalgame die Potentiale der reinen Metalle; an solchen Amalgamen von Wasser nicht zersetzenden Metallen war daher durch Bestimmung des Maximums der Oberflächenspannung und Messung mittels Tropfelektroden eine Prüfung möglich, die auch an Amalgamen von Kupfer, Wismut und Blei eine gute Bestätigung ergab.

Dagegen zeigten sich zweifellose Differenzen mit der Theorie in den Lösungen von Salzen, welche mit den entsprechenden Hg-Salzen Komplexe bilden, also in Lösungen von KBr, $KCNS$, KJ, KCN, K_2S. In diesen Lösungen erwies sich das Maximum mit zunehmender Komplexität der Lösung erheblich kleiner, ferner zeigten Tropfelektroden in diesen Lösungen und z. B. KCl-Lösung erhebliche Potentialdifferenzen bis über 0,4 Volt; die entsprechenden Abweichungen ergaben die Messungen der Oberflächenspannung.

Die Schwierigkeit der Erklärung dieser Abweichungen fielen fort für eine auf wesentlich anderen Grundlagen stehende Theorie der Elektrokapillarität, welche Warburg[10]) aufstellte. Er wies zunächst darauf hin, daß die elektromotorische Kraft der Polarisation die einer Konzentrationskette sei, daß der polarisierende Strom zum weitaus

größten Teil dazu diene, die Konzentration des Quecksilbersalzes an der Elektrode zu verändern, also ein sogenannter Leitungsstrom sei, dem gegenüber der Anteil, welcher zum Aufladen der Doppelschicht dient, der Ladungsstrom, verschwindend sei, indem die Dicke der Doppelschicht als relativ groß, die Flächendichte also als klein betrachtet wurde. Diese Konzentrationsänderungen des Quecksilbersalzes an der Elektrode, welche kaum eine Änderung in den Eigenschaften des Elektrolyten bedingen, führen für sich noch nicht zu Änderungen der Kapillarität der Grenzfläche. Diese ergaben sich für Warburg daraus, daß er auf Grund thermodynamischer Betrachtungen von Gibbs eine Kondensation des Quecksilbersalzes an der Elektrode, also eine größere Dichte desselben an dieser als in der Lösung annimmt. Die Tendenz des Salzes, sich auf dem Quecksilber zu kondensieren, führt zu einer Abnahme der Oberflächenspannung, um so stärker, je größer die Verdichtung ist. Die Thermodynamik ergibt das Resultat

$$\frac{d\gamma}{dE} = -\frac{\Gamma}{\alpha},$$

worin Γ die Oberflächendichte des Salzes, α dessen elektrochemisches Äquivalent bedeutet. γ erreicht seinen größten Wert also für $\Gamma = 0$. Über Γ ist bei dieser Ableitung die Annahme gemacht, daß sie nur durch den polarisierenden Strom schnell geändert wird und nur sehr langsam sich mit der Lösung ins Gleichgewicht setzt. An einer tropfenden Elektrode wird daher Γ zu Null abnehmen, diese wird also sich auf das Potential des größten Wertes der Oberflächenspannung einstellen.

Diese Theorie macht also gar keine Aussage über die Lage des absoluten Nullpunktes der Potentialdifferenz, für sie existieren daher die Schwierigkeiten, welche sich aus den Beobachtungen an Komplexsalzlösungen ergeben, nicht. Andererseits erklärt sie aber auch nicht die oben im Einklang mit der Lippmann-Helmholtzschen Theorie gefundenen Gesetzmäßigkeiten, vor allem aber führt sie ohne besondere Annahmen nicht zu einer Deutung des absteigenden Astes der Elektrokapillarkurve.

Eine Ergänzung der Warburgschen Theorie in dieser Richtung gab G. Meyer [11]), indem er den absteigenden Ast durch Amalgambildung zu erklären suchte. Hiergegen ist jedoch einmal einzuwenden, daß die Amalgame der hier besonders in Frage kommenden Alkalimetalle wegen der außerordentlich großen Lösungstension der letzteren bei den gewöhnlich angewandten Spannungen nur überaus verdünnt sein können, so daß ihre Oberflächenspannung von der des Quecksilbers

kaum verschieden sein kann. Tatsächlich findet man denn auch, wie Gouy zuerst feststellte und neuerdings Christiansen durch besondere Messungen bestätigte, daß die unteren Teile (am stärksten kathodisch polarisiert) des absteigenden Astes in den Lösungen von Salzen mit den verschiedensten Kationen, welche die Amalgame bilden, innerhalb der Messungsfehler zusammenfällt. Wäre also der absteigende Ast durch Amalgambildung zu erklären, so ist nicht einzusehen, warum die verschiedensten Amalgame die gleiche Kurve ergeben sollten.

Bestehen also auch für die Warburg-Meyersche Theorie gewisse Erklärungsschwierigkeiten der Theorie von Lippmann-Helmholtz nicht, so gibt sie doch andererseits keineswegs ein vollkommen befriedigendes Bild der Erscheinungen, da eine ganze Anzahl von Gesetzmäßigkeiten nach ihr als rein zufällig, wenn nicht als auffällig, sich erweisen.

Ohne auf nähere Vorstellungen über die Vorgänge in der Grenzschicht einzugehen, hat Planck[12]) eine Ableitung der Gleichung der Elektrokapillarität gegeben, jedoch schon unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Potentialdifferenz an der Elektrode von der Konzentration der Quecksilberionen. Dagegen hat er die Annahme von Lippmann und Helmholtz beibehalten, daß die Elektrode durch Dehnung nur sehr langsam die natürliche Potentialdifferenz annimmt; daher erhält er die analoge Gleichung wie jene, nämlich

$$\frac{d\gamma}{dE} = -e,$$

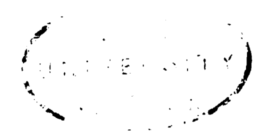
wo e die auf der Elektrode lagernde Elektrizitätsmenge bedeutet, über deren Art der Anlagerung keine speziellen Vorstellungen gemacht werden. Die Oberflächenspannung hat hiernach ein Maximum für e und E gleich Null. Die Auffassung der Tropfelektrodenwirksamkeit bleibt dieselbe.

Wesentlich verändert wurden die Vorstellungen über die Vorgänge in der Grenzschicht durch die Nernstsche Theorie der Lösungstension. Nach ihr ist bekanntlich die Potentialdifferenz Metall-Elektrolyt lediglich eine Funktion der Ionenkonzentration. Diese kann sowohl durch Elektrolyse wie rein chemisch durch Ausfällen geändert werden. Durch Zusetzen von Elektrolyten, welche die Ionenkonzentration mehr und mehr verringern, muß man wenigstens angenähert auf die verschiedenen Teile der Elektrokapillarkurve kommen, was Nernst[13]) durch den Versuch bestätigt fand. Eine vollkommen neue Vorstellung gab Nernst auf Grund seiner Theorie der Lösungstension von der Wirksamkeit der Tropfelektroden. Nach ihm erfolgt momentan die Ausbildung der elek-

trischen Doppelschicht, welche der jeweiligen durch die Ionenkonzentration bedingten Potentialdifferenz entspricht, beim Dehnen der Elektrode also auch an dem neugebildeten Teil der Oberfläche, so daß zunächst die Potentialdifferenz dieselbe bleibt. Eine Änderung derselben ergibt sich jedoch daraus, daß zur Ausbildung der Doppelschicht Ionen der Lösung entzogen werden, was zu einer Konzentrationsverminderung an der tropfenden Elektrode führt. Diese Verminderung wird so weit fortschreiten, bis keine Doppelschicht mehr gebildet wird, d. h. bis der absolute Nullpunkt erreicht ist. Der hiernach zu erwartende Effekt, daß die Lösung in der Nähe der Tropfelektrode verdünnter, dort, wo die Tropfen sich wieder vereinigen, konzentrierter wird, wurde von Palmaer[14]) schlagend bestätigt. In einer Lösung, in welcher der osmotische Druck der Ionen kleiner ist als die Lösungstension, muß umgekehrt an der Tropfelektrode eine Konzentrationsvermehrung eintreten, die Tropfelektrode selbst positiver als das ruhende Quecksilber werden, ein Fall, der in konzentrierter Cyankaliumlösung eintritt.

Wie oben erwähnt, zeigen Tropfelektroden in Komplexsalzlösungen gegen solche in den Lösungen typischer Salze oder Säuren, z. B. Schwefelsäure, Potentialdifferenzen, die mit zunehmender Komplexität anwachsen. Da sie weit die Potentialdifferenzen überschreiten, welche nach der Nernstschen Theorie an der Grenze der beiden Lösungen existieren, so ist es unzweifelhaft, daß nicht beide Elektroden auf dem Potential Null sein können. Ferner ist in diesen Lösungen das Maximum der Oberflächenspannung erniedrigt, am stärksten in den komplexesten Salzen und gegenüber dem in den typischen Salzlösungen nach der kathodischen Seite hin verschoben, und zwar um ebenso viel als die Potentialdifferenz zweier Tropfelektroden in denselben Elektrolyten beträgt; d. h. die Tropfelektrode zeigt auch in den Komplexsalzlösungen stets das Potential, welches dem Maximum der Oberflächenspannung entspricht.

Schon Nernst wies in seinem bekannten Referat über Berührungselektrizität darauf hin, daß diese Abweichungen mit der rein elektrostatischen Theorie von Lippmann und Helmholtz im Widerspruch stehen Später vermutete er, daß mehr chemische Wirkungen der die Doppelschicht bildenden, in verschiedenen Elektrolyten verschiedenen Ionen die Oberflächenspannung beeinflussen könnten. Dieser Einfluß müßte jedoch im absoluten Nullpunkt, wo die Doppelschicht verschwindet, fortfallen. Die Elektrokapillarkurven in verschiedenen Elektrolyten müßten sich dann aber, wenn man sie auf die gleiche Potentialdifferenz bezieht, in einem Punkte, dem absoluten Nullpunkt, schneiden, was nicht der Fall



ist. Sie verlaufen vielmehr so, daß die unteren Teile der absteigenden Äste aller Kurven zusammenfallen; je stärker komplex die Lösung ist, um so kürzer ist dieser zusammenfallende Teil, um so eher und schärfer biegt die Kurve beim Maximum um und um so steiler ist der Abfall des ansteigenden Astes. In allen Lösungen fällt der ansteigende Ast steiler ab als der absteigende, die Kurve ist also nie eine genaue Parabel.

Diese Asymmetrie der Kurven sucht van Laar[15]) ähnlich wie Nernst durch die Beeinflussung der Oberflächenspannung durch die Ionen der Doppelschicht zu erklären. Abgesehen davon, daß die Berechnung, welche als Resultat ergibt

$$\gamma = a + b \cdot E + c \cdot E^2,$$

worin a, b, c Konstante bedeuten, nicht einwandsfrei ist, entsteht das schon erwähnte Bedenken, daß sich alle Kurven im Punkte, wo die Doppelschicht verschwindet, schneiden müßten. Da sie dies nicht tun, muß noch ein besonderer Einfluß der Lösung angenommen werden, der aber deshalb ausgeschlossen erscheint, weil bei hinreichend starker kathodischer Polarisation, wo nur die Konzentration des Quecksilbersalzes vermindert, im übrigen aber die Lösung unverändert ist, alle Kurven, wie erwähnt, zusammenfallen. Im übrigen gelingt van Laar dadurch, daß er den ansteigenden und abfallenden Ast als zwei verschiedenen Parabeln angehörig betrachtet, eine gute rechnerische Darstellung der Kurven, die aber bei der Benutzung von je drei, im ganzen also sechs Konstanten wohl nichts Auffallendes hat.

Keinesfalls wird auch diese Darstellung den offenbaren, öfters erwähnten Gesetzmäßigkeiten gerecht. Diesen zu genügen, gleichzeitig aber die Abweichungen in den Komplexsalzlösungen zu erklären sucht eine vom Referenten[16]) gegebene Theorie, welche in gewissem Sinne eine Kombination der unter Berücksichtigung der Theorie der Lösungstension veränderten Lippmann-Helmholtzschen und der modifizierten Warburgschen Theorie darstellt. Ein näheres Eingehen auf die Vorgänge in der Grenzschicht, welche durch die neueren Untersuchungen über die Polarisationskapazität[17]) wesentlich geklärt sind, zeigt, daß man stets sowohl einen Leitungs- wie Ladungsstrom hat. Die primäre Wirkung eines polarisierenden Stromes besteht in der Konzentrationsveränderung an der Elektrode. Infolge der hiermit verbundenen Variation der Potentialdifferenz ändert sich die Flächendichte der dem Potentialsprung entsprechenden Doppelschicht; hierzu werden aber Ionen der Lösung entzogen, die durch einen „Ladungsstrom“ zu ergänzen sind. Führt man auf Grund dieser exakteren Betrachtung die

Rechnung durch, so erhält man die alte Gleichung von Lippmann-Helmholtz $\frac{d\gamma}{dE} = -\varepsilon$. Nun machen aber verschiedene Gründe, besonders die nähere Beachtung der Tropfelektrodenwirkung, die Warburgsche Annahme einer größeren Dichte des Salzes auf der Elektrodenoberfläche wahrscheinlich. Diese führt auch, wie oben ausgeführt, zu einer Verminderung der Oberflächenspannung. Nur wird auf Grund von Analogieschlüssen im Gegensatz zu Warburg angenommen, daß die Ausbildung der Kondensation momentan erfolgt. Beide Wirkungen, die elektrische und die chemische, superponieren sich und die Rechnung ergibt, daß das Maximum der Oberflächenspannung vorhanden ist, wenn bei Dehnung der Oberfläche keine Konzentrationsänderung an der Elektrode auftritt, wenn die Konzentrationsverminderung infolge der Kondensation kompensiert wird durch die Vermehrung infolge der Doppelschichtenausbildung; eine Vermehrung infolge der letzteren kann aber, wie oben erwähnt, nur jenseits des absoluten Nullpunktes eintreten, wo $p < P$. Das Maximum liegt also nicht genau beim Nullpunkt, sondern mehr oder weniger jenseits desselben, wie weit jenseits, wird davon abhängen, wie groß die in diesem Punkte kondensierte *Hg*-Salzmenge, welche mit kathodischer Polarisation abnimmt, noch ist. Nun ist es wahrscheinlich, besonders nach Messungen der Polarisationskapazität, daß diese in der Nähe des Maximums sehr gering ist in den Lösungen der typischen Salze und Säuren, so daß hier keine merkliche Verschiebung des Nullpunktes vorliegt. Anders dagegen in den Lösungen der äußerst wenig dissoziierten Komplexsalze, wo bei gleicher Ionenkonzentration wie in den gewöhnlichen *Hg*-Salzlösungen ganz außerordentlich viel größere Mengen undissoziierten Salzes vorhanden sind, sich also auch kondensieren würden. Daher finden wir hier mit zunehmender Komplexität stärkere Verschiebungen und Erniedrigungen des Maximums. Wie leicht ersichtlich führen diese Betrachtungen zur Erklärung der Asymmetrie der Kurven. Die analogen Abweichungen ergeben sich für die Tropfelektroden. Die Kondensation des Salzes führt auch zu einer Verminderung der Konzentration an der tropfenden Elektrode, auf welche Ursache, allerdings als auf die einzige schon G. Meyer[18]) die Tropfelektrodenwirkung zurückführte. Nach der Theorie des Referenten wird keine Konzentrationsänderung an der Tropfelektrode mehr auftreten, wenn diese Verminderung durch Kondensation kompensiert wird durch Konzentrationsvermehrung infolge der Doppelschichtenausbildung jenseits des absoluten Nullpunktes, ersichtlich dieselbe Bedingung wie für das Maximum der Oberflächenspannung. Die Tropfelektrode nimmt daher das Potential

des Maximums der Oberflächenspannung an, zeigt daher wie dieses in den komplexesten Lösungen die stärksten Abweichungen, was das Experiment, wie schon erwähnt, durchaus bestätigt.

Durch hinreichend starke kathodische Polarisation wird auch in den stärksten Komplexsalzlösungen der Einfluß der Kondensation auf die Oberflächenspannung verschwindend klein gegenüber der elektrostatischen Wirkung der Doppelschicht, welche für alle Elektrolyte gleich ist, daher fallen hier alle Kurven zusammen. In den verdünnten Lösungen der typischen Salze und Säuren ist dies der Fall auch noch beim Maximum der Oberflächenspannung, hier fehlt noch der störende Einfluß der Kondensation, daher auch die gleiche Höhe des Maximums. Es erscheint hiernach der auch von Ostwald angenommene Schluß als zulässig, daß hier tatsächlich der Nullpunkt der Potentialdifferenz liegt.

Eine sichere Entscheidung ist natürlich ausgeschlossen, solange ein zweiter einwandsfreier Weg zur Bestimmung des absoluten Nullpunktes fehlt. Nun hat allerdings Billitzer[19]) auf Grund von Versuchen über die Wanderung feiner Metallteilchen im elektrischen Felde in verschiedenen Lösungen, sowie des reziproken Phänomens, der durch Fallen solcher Teilchen erzeugten Ströme geschlossen, daß der Nullpunkt um 0,7 Volt gegen den hier angenommenen nach der anodischen Seite zu verschoben ist. Die Helmholtzsche Theorie dieser Erscheinungen, auf welcher diese Schlüsse im wesentlichen basieren, unterliegt jedoch vom Standpunkte der neuen elektrochemischen Theorien zurzeit noch starken Bedenken, so daß noch eine weitere Klärung abzuwarten ist.

Die ganz kürzlich[20]) von demselben Verfasser gegebene Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen operiert mit der von Des Coudres untersuchten Zunahme der Lösungstension des Quecksilbers mit dem darauf ausgeübten Druck. Die Kleinheit dieser Effekte dürfte aber schwerlich die großen Abweichungen in den Komplexsalzlösungen erklären; auch scheint die Ableitung der aufgestellten elektrokapillaren Gleichung nichts weniger als einwandsfrei. Die Erklärung der Wirksamkeit der Tropfelektrode, vor allem der die von ihr bewirkten Konzentrationsveränderungen stößt auf große Schwierigkeiten, worauf näher einzugehen indes hier zu weit führen würde.

(Eingegangen 16. März 1904.)

Die radioaktiven Mineralien, Gesteine und Quellen.

Von **Georg v. d. Borne.**

Literatur.

I. Physikalischen und chemischen Inhalts.

1. E. P. Adams, Phil. Mag. (6) **6**, 563—569, 1903.
2. H. S. Allen, Nature **68**, 343, 1903.
3. K. Aschoff, Münchener Medizinische Wochenschrift **52**, 517—518, 1905.
4. G. F. Barker, Sill. Journ. **16**, 161—168, 1903.
5a. G. A. Blanc, Phil. Mag. **9**, 148—152, 1905.
5. O. Behrendsen, Phys. Zeitschr. **3**, 572—573, 1902.
6. Blytswood und H. S. Allen, Nature **69**, 247, 1904.
7. R. Börnstein, Phys. Zeitschr. **5**, 20—25, 1904.
8. B. B. Boltwood, Nature **70**, 80, 1904.
9. G. Bordet, Bull. soc. minéral. franç. **27**, 63—66, 1904.
10. J. Borgmann, Nature **70**, 80—81, 1904.
11. H. A. Bumstead und S. P. Wheeler, Sill. Journ. **17**, 97—111, 1904.
12. E. F. Burton, Philosophical Magazine (6) **8**, 498—508, 1904; auch in Phys. Zeitschr. **5**, 511—516, 1904.
13. A. B. Chauveau, Compt. rend. **139**, 531—532, 1904.
14. C. Lester Cooke, Phil. Mag. (6) **6**, 403—410, 1903.
15. P. Curie und A. Laborde, Compt. rend. **138**, 1150; auch in Le Radium I, 1, 1904.
16. H. M. Dadourian, Phys. Zeitschr. **6**, 98—101, 1905.
17. J. Danne, Compt. rend. **140**, 241, 1905.
18. E. Dorn, Abh. naturf. Gesellsch. Halle **25**, 107—116, 1904.
19. H. Ebert und P. Ewers, Phys. Zeitschr. **4**, 162—166, 1902.
20. J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **1**, 11—14, 1899.
21. — —, Phys. Zeitschr. **2**, 560—563, 1901.
22. — —, Phys. Zeitschr. **2**, 590—593, 1901.
23. — —, Phys. Zeitschr. **3**, 574—577, 1902.
24. J. Elster, Phys. Zeitschr. **4**, 96—97, 1903.
25. J. Elster und H. Geitel, Phys. Zeitschr. **4**, 138—140, 1902.
26. — —, Phys. Zeitschr. **4**, 439—440, 1903.
27. — —, Phys. Zeitschr. **4**, 522—530, 1903.
28. — —, Phys. Zeitschr. **5**, 11—20, 1904.
29. — —, Phys. Zeitschr. **5**, 321—325, 1904.
30. — —, Zeitschr. f. Instr. **24**, 193—201, 1904.
31. — —, Phys. Zeitschr. **6**, 67—70, 1905.
32. H. Geitel, Phys. Zeitschr. **2**, 116—119, 1900.
33. —, Phys. Zeitschr. **3**, 76—79, 1901.
34. F. Giesel, Ber. chem. Gesellsch. **35**, 132, 1905.
35. A. Gockel, Phys. Zeitschr. **4**, 604—605, 1903.

36. A. Gockel, Phys. Zeitschr. **5**, 594, 1904.
37. L. Haitinger und K. Peters, Wien. Anz. 1904, 184—185.
38. F. Himstedt, Ber. d. Naturf.-Gesellsch. Freiburg **14**, 181—189, 1903; auch Ann. d. Phys. **13**, 573—582, 1904 u. Phys. Zeitschr. **5**, 210—213, 1904.
39. F. Henrich, Wien. Ber. 1904, 1092—1126.
40. A. Herrmann und F. Pesendorfer, Phys. Zeitschr. **6**, 70—71, 1905.
41. A. Hofmann und F. Zerban, Ber. Chem. Ges. **35**, 351, 1902.
42. — —, ebenda **36**, 309, 1903.
43. J. Knett, Wien. Ber. **113**, 753—762, 1904.
44. Kohlbeck und Uhlig, Zentralbl. f. Mineral. 1904, 206.
45. C. Liebenow, Phys. Zeitschr. 5, 625—626, 1904.
46. S. M. Losanitch, Ber. Chem. Ges. **37**, 2904—2906, 1904.
47. Herbert N. Mc Coy, Ber. Chem. Ges. **37**, 2641—2656, 1904.
48. H. Mache, Wien. Ber. **113**, 1329—1352, 1904.
49. J. C. Mc Lennan und E. F. Burton, Phil. Mag. (6) **5**, 699, 1903.
50. —, Nature **70**, 151, 1904.
51. G. Martinelli, Rend. Lincei (5) **13**, II, 441—444, 1904.
52. — und A. Sella, Rend. Lincei (5) **13**, II, 156—158, 1904.
53. M. Mouveau, Compt. rend. **139**, 852—855, 1905.
54. F. Müller, Phys. Zeitschr. **5**, 357—363, 1904.
55. R. Nasini, Rend. Lincei (5) **13**, I, 217—218.
56. —, ebenda (5) **13**, I, 367—368.
57. H. Rausch v. Traubenberg, Phys. Zeitschr. **5**, 130—134, 1904.
58. E. Rutherford, Phil. Mag. (5) **47**, 109, 1899.
59. —, Nature **67**, 511, 1903.
60. —, Nature **69**, 222, 1904.
61. W. Saake, Phys. Zeitschr. **4**, 626—632, 1903.
62. R. Schenk, Die Radioaktivität der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle. Hallenser Dissertation 1904, auch dieses Jahrbuch **2**, 19—42 1905.
63. A. Schmidt, Phys. Zeitschr. **6**, 34—37, 1905.
64. G. C. Simpson, Proc. Royal Society **73**, 209—216, 1904.
65. S. Skinner, Nature **70**, 553, 1904.
66. F. Soddy, Die Radioaktivität, vom Standpunkte der Desaggregationstheorie elementar dargestellt; 1904.
67. A. Sokoloff, Journ. d. russ. chem. phys. Gesellsch. (phys. Abt.) **36**, 143—181, 1904.
68. H. R. Strutt, Phil. Mag. (6) **8**, 618—662.
69. —, Nature **67**, 369—370.
70. —, Nature **70**, 222, 1904.
71. —, Dieses Jahrb. **1**, 12—19, 1904.
72. —, Phil. Mag. (6) **6**, 113—116.
73. E. Sueß, F. Becke und Exner, Wien. Anz. 1904, 62—64.
74. J. J. Thomson, Nature **67**, 391 u. 511—512, 1903.
75. —, Nature **67**, 609, 1903.
76. —, Nature **68**, 90—91, 1903.
77. —, Nature **69**, 454—455, 1904.

78. G. Vicentini, Atti. d. Acad. di Ven. 64, 536—547, 1904.
79. — und Alpago, ebenda 64, 63, (1905) 1904.
80. — und M. Levi da Zara, ebenda 64, 95—110, 1904.
81. A. Voller, Phys. Zeitschr. 5, 781—789, 1904.
82. C. T. R. Wilson, Cambr. Proc. 11, 32, 1900.
83. Fr. Wallstabe, Phys. Zeitschr. 4, 721—722, 1903.
84. F. Zerban, Ber. Chem. Ges. 38, 558, 1904.
85. G. v. d. Borne, Unveröffentlichte Beobachtungen.

II. Geologischen und mineralogischen Inhalts.

86. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten.
86a. Fr. Berwerth, Wiener klin. Wochenschr. 1900, 647.
87. W. C. Brögger, Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Angit- und Nephelinsyenite (bildet Band 16 v. Groths Zeitschr. f. Krystallographie). 1890.
88. J. A. Derby, Am. Journ. Science 37, 109, 1889 und 41, 308, 1891.
89. Iddings und Cross, Am. Journ. 30, 108, 1885.
90. Hintze, Handbuch der Mineralogie.
91. J. Hoffmann, Zeitschr. f. prakt. Geol. 1904, 123 und 172.
92. Naumann und Zirkel, Lehrbuch der Mineralogie, 12. Aufl., 1885.
93. A. H. Phillips, Proc. Am. Phil. Society 43, 157—160, 1904.
94. Rosenbusch, Physiographie der gesteinsbildenden Mineralien.
95. F. Schalch, Blatt Johanngeorgenstadt (2. Aufl., rev. v. C. Gaebert), Schwarzenberg u. Geyer d. geol. Spezialkarte d. Königreichs Sachsen nebst Erläuterungen.
96. J. Schilling, Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche 1904.
97. J. Stěp und F. Becke, Wien. Ber. 113, 585—613.
98. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie.

Bezugsquellen radioaktiver Mineralien.

Kaiserl. Berg- und Hüttenverwaltung in Joachimsthal (Uranpecherz) liefert nur bis 5 kg zu wissenschaftlichen Zwecken. Preis etwa 20 Kronen pro Kilogramm.

Fr. Hackländer, Erzgroßhandlung, Kassel (Uranpecherz, Gummit, Uranocker, event. auch andere Mineralien der Klasse 3).

Rheinisches Mineraliencomptoir Dr. F. Krantz, Bonn (Uran- und Thormineralien aller Art, mit Fundortsangaben).

Dr. G. P. Droßbach & Co., Chemische Fabrik, Freiberg i. S. (Äschynit, Euxenit, Fergusonit, Gadolinit, Monazit, Orthit, Samarskit, Thorit, Xenotim).

Christinia Mine-Kompani, Christiania, Norwegen (Thorium-Mineralien).

In den folgenden Zeilen soll der Versuch gemacht werden, eine zusammenhängende Darstellung der Untersuchungsmethoden, der radioaktiven Eigenschaften und des natürlichen Vorkommens der bisher auf ihre Aktivität untersuchten Mineralien, Gesteine und Quellprodukte zu geben.

Leider hat sich dabei die erwünschte Vollständigkeit in der Berücksichtigung der Literatur nicht erreichen lassen. Vor allem das über die Verteilung der radioaktiven Ausgangsmineralien Gesagte trägt diesen Stempel der Unvollständigkeit an der Stirn. Aber auch von den physikalischen und chemischen Arbeiten war manches gar nicht und ein erheblicher und nicht unwichtiger Teil nur in Referaten zugänglich.

Die Erscheinungen, welche wir zu besprechen haben werden, lassen sich fast alle zurückführen auf Wirkungen der aktiven Elemente Uran (*U*), Radium (*Ra*) oder Thorium (*Th*).

U- und *Ra*-Aktivität stehen wahrscheinlich in enger Beziehung zueinander und die *Th*-Aktivität scheint bei natürlichem Vorkommen fast nur im Verein mit *Ra* aufzutreten. Demgemäß wird es sich nicht empfehlen, den Stoff nach diesen physikalischen Gesichtspunkten zu gliedern. Es wird sich aber die Gliederung in Mineral- und Gesteinsaktivität von selbst als eine durchaus natürliche darbieten.

Die Prüfung natürlicher Substanzen auf Aktivität kann ebenso wie diejenige künstlicher Produkte auf drei verschiedene Weisen erfolgen: durch Benutzung der von aktiven Körpern erregten Fluoreszenz, auf photographischem oder auf elektrischem Wege. Praktisch sind für den vorliegenden Zweck nur die beiden letzteren von Bedeutung.

Auf photographischem Wege ist eine ganze Reihe von Mineralien und Gasen auf Aktivität geprüft worden.[9, 41—44, 91, 97] Die photographische Platte wird dabei unter Zwischenschaltung einer inaktiven, für die photographisch wirksamen Radioaktivitätsstrahlen durchlässigen Schicht (Papier, Luft) — das von mir vorgeschlagene Lackieren des Untersuchungsobjektes hat sich nicht bewährt, da der Lack unter Umständen selbst auf die Platte wirkt — mit dem zu untersuchenden Körper in Kontakt gebracht und nach genügender Expositionszeit entwickelt. Bei Gasen ist darauf zu achten, daß Bestandteile, die chemisch auf die Platte wirken (z. B. $H_2 \cdot S$)[39, 40]), vor der Prüfung entfernt werden. Die zweckmäßige Expositionszeit ist event. durch Vorversuche zu ermitteln. Sie kann zwischen Minuten und Wochen schwanken. Die sich zeigende photographische Wirkung gestattet, wofern chemische, photechische oder Fluoreszenz-Erscheinungen nicht vorliegen, den Schluß auf Radioaktivität; ihre Intensität gibt gewisse quantitative Anhaltspunkte. Doch ist hierbei große Vorsicht geboten, da verschiedene Plattenfabrikate sehr verschiedene Empfindlichkeit gegen radioaktive Einwirkungen zeigen können, auch wenn sie sich gegenüber dem gewöhnlichen Lichte ziemlich gleich verhalten.

Die photographische Methode hat den Vorteil, daß sie überall ohne

Vorbereitung und ohne Apparate anwendbar ist, wo sich eine photographische Platte beschaffen läßt, und daß die gegebene Gestalt des Untersuchungsobjektes bei ihrer Anwendung nicht zerstört zu werden braucht. Es kann dies zuweilen, z. B. bei wertvollen Kristallen,[43]) oder wenn die Textur eines zu untersuchenden Gesteines erhalten bleiben soll,[97]) von Bedeutung sein. Auch dürfte sie unter Umständen, bei einem Materiale mittlerer Aktivität etwa, von dem nur geringe Mengen zur Verfügung stehen, empfindlicher sein als die elektrische. In den allermeisten Fällen aber wird ihr die letztere vorzuziehen sein. Nicht nur ist sie meistens empfindlicher und stets weniger Fehlern ausgesetzt, sie führt auch rasch zum Ziele und vor allem gestattet sie uns, die beobachteten Aktivitäten in weitgehender Genauigkeit quantitativ miteinander zu vergleichen. Da nicht dieselben Strahlenarten photographisch und elektrisch gleich wirksam sind, so gestatten auf photographischem Wege erhaltene Ergebnisse durchaus nicht ohne weiteres Schlüsse auf die durch die elektrische Methode zu erzielenden Resultate.

Auf elektrischem Wege mißt man die Aktivität einer Substanz, indem man die Stärke des Sättigungsstromes bestimmt, welchen dieselben in einem bestimmten Gasvolum gegebenen Druckes (meist gewöhnlichen Atmosphärendruckes) hervorruft.

Die Messung der Stromstärke erfolgt dabei in der Regel auf elektrostatischem Wege, indem man die Geschwindigkeit beobachtet, mit der sich die Spannungsdifferenz zweier in dem Gasvolum befindlicher, im Verein mit dem Meßinstrumente eine bestimmte elektrische Kapazität repräsentierender Elektroden durch die Wirkung des Sättigungsstromes verringert. Teilweise sind auch Nullmethoden zur Anwendung gekommen, indem man die Spannungsänderung, welche sich durch den zu messenden Sättigungsstrom zwischen den beiden Elektroden ergeben haben würde, durch einen Hilfsstrom kompensierte, dessen Stärke sich aus elektromotorischer Kraft und Widerstand nach dem Ohmschen Gesetze errechnen ließ. Doch haben diese Methoden nur beschränkte Anwendung gefunden, so daß ich auf deren genauere Besprechung verzichten darf.

Das Elektrodenpaar erhält entweder die Gestalt eines Zylinderkondensators (Apparatklasse I) oder eines Plattenkondensators (Apparatklasse II). Bei der Apparatklasse I bildet die äußere Elektrode zugleich den Behälter für das Gas, auf das der zu beobachtende radioaktive Körper, der ein Teil des Gases selbst sein kann, wirken soll. Sie wird auf konstanter Spannung gegen die Erde gehalten, sei es, daß

man sie direkt (Klasse Ia), sei es, daß man sie unter Zwischenschaltung einer konstanten elektromotorischen Kraft erdet (Klasse Ib).

Klasse Ia. Der wichtigste Vertreter dieser Klasse ist der Elster-Geitelsche[20, 25, 30, 32]) Apparat. Messender Teil ist ein Blättchenelektrometer, das zwei wichtige Verbesserungen aufweist: der den Blättchenträger tragende Isolator aus Bernstein ist in den unteren Teil des Elektroskopkörpers verlegt und dadurch Einwirkungen, die seine Isolation stören könnten, möglichst entzogen, und die Blättchenstellung wird durch eine Einrichtung abgelesen, die parallaktische Ablesungsfehler ausschließt. Die innere Elektrode besteht aus einem zylindrischen Messingkörper, der vermittelst eines Stiftes in eine Bohrung des Blättchenträgers eingesteckt wird. Als äußere Elektrode dient eine über das Elektroskop gestülpte Metallglocke, in deren Vorder- und Hinterseite je eine Glasscheibe zur Beleuchtung und Beobachtung des Elektrometers eingelassen ist. An dieser Glocke sind zwei Hähne angebracht, welche das Zu- und Ableiten von Gasen gestatten. Eine in dem Oberteil der Glocke luftdicht und isoliert verschiebbare Sonde gestattet, die innere Elektrode zu laden. Vicentini[78]) und, unabhängig von ihm, Verfasser*) haben die Elster-Geitelsche Anordnung dahin verändert, daß sie das Elektrometer aus der äußeren Elektrode hinaus verlegten. Bei Vicentini ist dieselbe vom Elektrometer vollständig getrennt; ich setzte sie luftdicht und leitend auf das Gehäuse auf. Ich halte die letztere Anordnung für die vorteilhaftere, weil bei Vicentini, wenn radioaktive Gase beobachtet werden sollen, die Anwendung eines zweiten ungeschützten Isolators für die äußere Elektrode notwendig wird, der höchst wahrscheinlich leichter zu Störungen Veranlassung gibt, wie die bei ihm vermiedene radioaktive Infektion der Innenseite des Elektrometergehäuses. Beide Anordnungen haben vor der Elster-Geitelschen den Vorzug größerer Handlichkeit und leichterer Ablesbarkeit. Auch dürften die Bedingungen für das Zustandekommen des Sättigungsstromes bei ihnen besser erfüllt sein. Mein Apparat ist als Reiseinstrument konstruiert und hat sich als solches unter den schwierigsten Umständen, in engen Bergwerksräumen, bei hohen Temperaturen, in wassergesättigter Atmosphäre, stets auf das beste bewährt.

Die Beobachtung geschieht bei den genannten Apparaten in der Weise, daß der inneren Elektrode zunächst mittelst einer Zambonisäule

*) Bei der Konstruktion des Apparates hatte ich mich vielfach des wertvollen Rates des Herrn Dr. Gerdien-Göttingen zu erfreuen, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

eine hohe Anfangsspannung erteilt und dann deren Abnahmegeschwindigkeit bestimmt wird. Dies geschieht einmal ohne und einmal mit Einwirkung des zu prüfenden Körpers. Aus der Differenz beider Beobachtungen ergibt sich die Einwirkung dieses letzteren.

Als Anhang zu dieser Anordnung sei noch diejenige erwähnt, welche C. T. R. Wilson[82]) bereits im Jahre 1900 angegeben hat. Innere Elektrode und Blättchenträger sind bei ihr zu einem Stück vereinigt. Es ist dadurch die Kapazität des ganzen Systemes auf ein Minimum herabgedrückt und damit das Instrument, das außerdem den zweifellosen Vorteil außerordentlicher Einfachheit besitzt, zu großer Empfindlichkeit gebracht. Wilson gab dem Isolator aus Quarz bei kleinem Querschnitt eine längliche Gestalt, um dadurch seinen Widerstand zu erhöhen. Außerdem teilte er ihn durch ein Metallstück, dem die Anfangsspannung der inneren Elektrode erteilt wurde, um dadurch die Einwirkung etwaiger Isolationsfehler zu vermindern. Andere Forscher haben die Wilsonsche Anordnung oder ähnliche mit einfacheren Isolationseinrichtungen ebenfalls mit gutem Erfolge benutzt.[14, 49, 59]) Die Beobachtungsmethode gleicht der mit dem Elster-Geitelschen Apparate, die Blättchenstellung wird mit einem mit Okularmikrometer versehenen Mikroskop abgelesen.

Klasse Ib. Als Beispiel dieser Apparatklasse sei die Anordnung beschrieben, deren sich Curie und Laborde[15]) bei ihren Beobachtungen über die Aktivität von Quellgasen bedienten. Die äußere Elektrode bildet ein isoliert aufgestelltes Metallgefäß von 7 cm Durchmesser und 13 cm Höhe. An beiden Enden ist dasselbe durch ebene Böden luftdicht geschlossen. Die innere Elektrode, ein zylindrischer Metallstift, ist durch den oberen Boden luftdicht und isoliert hindurchgeführt. Der Isolator besteht aus zwei ineinander passenden Hartgummiringen, die durch einen Metallring voneinander getrennt sind. Dieser letztere ist dauernd leitend mit der Erde verbunden. Der Zweck dieser Teilung des Isolators ist der gleiche wie bei Wilson. Die äußere Elektrode ist dauernd mit dem Pol einer Elektrizitätsquelle verbunden, deren anderer Pol an Erde liegt. Die Spannung zwischen ihr und der inneren Elektrode wird mit einem Quadrantenelektrometer gemessen. Beim Beginn einer Beobachtung hat hier die innere Elektrode die Spannung 0 und man beobachtet die Geschwindigkeit, mit der sie zunimmt.

Klasse II. Für die Untersuchung fester Substanzen dürften die Apparate mit Plattenkondensator die geeignetsten sein. Ich wähle als Beispiel die von Rutherford[58]) in zahlreichen Fällen benutzte Form. Die beiden horizontalen plattenförmigen Elektroden von je ca. 36 cm^2

Oberfläche stehen sich bei ihr in 5 cm Entfernung gegenüber. Die untere ist unter Zwischenschaltung einer Batterie von ca. 300 Volt Spannung an die Erde gelegt, die obere ist sehr gut isoliert und steht mit dem einen Quadrantenpaar eines Kelvinschen Elektrometers in Verbindung, dessen anderes Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet ist. Das Elektrodenpaar ist von einem metallenen, zur Erde abgeleiteten Schutzkasten umgeben. Bei der Beobachtung wird auf der unteren Elektrode eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in feinster Pulverung gleichmäßig ausgebreitet und sodann der durch sie bewirkte Sättigungsstrom festgestellt.

Die Anordnung des Apparates wurde von anderen Beobachtern dahin modifiziert, daß die obere Elektrode die Gestalt eines Drahtnetzes [18]) erhielt und daß man ihr eine dritte, mit der unteren Elektrode leitend verbundene, gegenüber stellte.[51]) Auch begann man teilweise mit hohen Anfangsspannungen der oberen Elektrode und hielt die untere auf der Spannung 0, entsprechend der Anordnung Ia. Im letzteren Falle wurde die Spannungsänderung wohl auch mit einem Blättchenelektrometer beobachtet.[51])

Der Vorgang der radioaktiven Umsetzung zerfällt bei den beiden, uns in erster Linie interessierenden Elementen, dem *Ra* und dem *Th*, bekanntlich in die folgenden Etappen:

1. Festes radioaktives Ausgangselement; 2. gasförmige aktive Emanation; 3. Gruppe der festen aktiven Induktionen; 4. gasförmiges, inertes Endelement. Beim Thorium schiebt sich zwischen Zustand 1 und 2 noch das Thorium X ein.

Je nachdem wir nun das eine oder das andere Stadium bei unserer Beobachtung benutzen, wird die Methode derselben und die Verläßlichkeit unserer Ergebnisse eine andere werden.

Bringen wir eine feste Substanz in das zu ionisierende Gasvolum und beobachten wir den dadurch hervorgerufenen Sättigungsstrom, so liegt die Annahme nahe, daß derselbe dem Gehalte des zu untersuchenden Stoffes an dem oder den betreffenden Radioelementen proportional sei. Leider ist diese Annahme aus verschiedenen Gründen eine irrige. Ein homogenes, homogen strahlendes radioaktives Material sei in der gleichmäßigen Schichtdicke D ausgebreitet. Ein Schichtelement von der Oberfläche 1 und der Schichtdicke 1 entwickle die Strahlung S, diese aber werde nach dem Durchgang durch eine Schicht von der Dicke δ durch Absorption auf $\frac{1}{e}$ ihrer ursprünglichen Stärke verringert. Ein in der Tiefe T lagerndes Schichtelement von der

Oberfläche 1 und der Dicke dT bewirkt dann an der Oberfläche die Strahlung:

$$dS = S \cdot e^{-\frac{T}{\delta}} dT.$$

Und die Gesamtstrahlung wird:

$$S = S \cdot \int_0^D e^{-\frac{T}{\delta}} dT = S \cdot \delta \left(1 - e^{-\frac{D}{\delta}}\right).$$

Die Gesamtstrahlung strebt also einem Maximum zu, dem sie sich um so schneller nähert, je stärker die betreffende Strahlenart absorbiert wird. Für homogen strahlende Substanzen gilt darum bei größerer Schichtdicke annähernd das Gesetz, daß ihre Gesamtstrahlung ihrer Oberfläche proportional sei.

Eine natürliche radioaktive Substanz stellt nun stets ein vollständig undefiniertes Gemisch aller aktiven Einzelzustände des betreffenden Radioelementes dar. So wird auch die von der Oberfläche des Körpers ausgehende Gesamtstrahlung eine vollständig undefinierte Funktion seines Gehaltes an diesem Ausgangselemente sein.

Es kommt hinzu, daß je nach der Form des benutzten Gefäßes auch die Absorptionsvorgänge in dem Gase und die durch diese bedingte Ionisation sehr verschieden ausfallen und daß, je nach der Konfiguration des elektrischen Feldes und der Lage des radioaktiven Körpers in demselben, die Bedingungen für das Zustandekommen des Sättigungsstromes in sehr verschiedenem Grade erfüllt sein können, selbst wenn die wirkende Strahlung dieselbe ist. Der letztere Umstand muß besonders in den Apparaten mit Zylinderkondensator störend wirken. Über die Größe der Fehler, die hier begangen werden können, mögen die folgenden Zahlen unterrichten.

Beobachter	Substanz	Spannungsabfall V. in der Stunde	Aktivität in „Fangoeinheiten" beobachtet	Aktivität in Fangoeinheiten nach Elster u. Geitelschen Werten ber.
Elst.u.Geit.[28]	125 g Fango	ca. 29	1	
v. d. Borne[85]	"	36	1	
Vicentini[80] .	18 g Fango	(33) 2,6	1	
Elst.u.Geit.[28]	Urankaliumsulfat	—	118	118
v. d. Borne[85]	6,7 g Uranylacetat	1920	1000	178
Vicentini[80] .	0,1 g Uranylnitrat	69	4780	149

Da die elektrische Kapazität meines Apparates etwas geringer ist als die des Elster-Geitelschen, so sind die Beobachtungswerte für

Fango als gut übereinstimmend zu bezeichnen. Vicentini und Levi da Zara hatten bei ihrer Untersuchung den Elster-Geitelschen Apparat nicht unerheblich abgeändert, so daß dessen Kapazität auf das etwa 1,8fache erhöht war. Zieht man diesen Umstand in betracht, so findet sich in guter Übereinstimmung, daß ihr Wert einem Voltfall von 33 Volt in der Stunde für 125 g Fango im Elster-Geitelschen Originalapparate entsprochen haben würde.

Ihr Uranylnitratwert aber ist mehr als 32, mein Uranacetatwert fast sechsmal so hoch wie er sein müßte, um dem Elster-Geitelschen Urankaliumwerte zu entsprechen. Als ich an Stelle des Uranylacetates ein etwa sechsmal stärker aktives Pecherz verwendete, gelang es mir, durch Steigerung der Substanzmenge auf 80 g den daraus zu berechnenden „Fangowert“ des Urans auf etwa das dreifache des Elster-Geitelschen herabzudrücken. Bei Verwendung von 1,3 mg Pecherz aber berechnete sich ein Wert, der den Elster-Geitelschen um das 366fache übertraf. Eine Entscheidung für den einen oder anderen Wert halte ich für untunlich.

Die Untersuchung fester Substanzen in dem Elster-Geitelschen Apparate und in solchen, die ihm ähneln, gibt also nur dann quantitativ vergleichbare Ergebnisse, wenn es sich um solche Stoffe handelt, deren Aktivität von einer geringen, annähernd gleichen Größenordnung ist.

In Apparaten mit Plattenkondensatoren werden die Verhältnisse wegen der etwas günstigeren Gestaltung des elektrischen Feldes vielleicht etwas besser liegen. Richtige Messungen werden sich aber auch hier kaum erzielen lassen.

Ich werde aus diesem Grunde auch darauf verzichten, im folgenden Reduktionen auf eine hohe sogenannte Normalaktivität zu geben.

Für einen praktischen Zweck leistet eine solche allerdings erhebliche Dienste: wenn es sich nämlich auf Reisen darum handelt, festzustellen, ob die Empfindlichkeit des Instrumentes unverändert geblieben ist. In Übereinstimmung mit Vicentini empfehle ich dazu die Verwendung eines Stückchen uranhaltigen Glases (Glas F. 3738 des Glaswerkes von Schott & Gen., Jena).

Erheblich günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Beobachtung von Emanation vorliegt.

Wenn wir die eingeführte Emanationsmenge so bemessen, daß einerseits die Bedingungen für das Zustandekommen des Sättigungsstromes erfüllt sind und daß andererseits die Beobachtungsdauer innerhalb gewisser Grenzen bleibt, so ist die beobachtete Stromstärke der

vorhandenen Emanationsmenge tatsächlich proportional. Aus einem Lösungsmittel läßt sich dieselbe durch Erhitzen austreiben.[12, 15, 73] Mit sehr hoher Annäherung ist dies auch dadurch zu erreichen, daß das zu ionisierende Luftvolum mehrmals durch die emanationshaltige Flüssigkeit hindurchgepreßt wird.[38, 39, 48, 54, 62] Wenn die Stärke der Emanationsentwicklung eines Stoffes zu bestimmen ist, so ist derselbe zunächst durch Erhitzen vollständig von Emanation zu befreien, in einem geschlossenen Gefäße eine bestimmte Zeit aufzubewahren und dann die Bestimmung des Emanationsgehaltes vorzunehmen.[8, 70] Es berechnet sich die Intensität der Emanationsentwicklung sodann nach der Formel:

$$\varepsilon = \frac{E \cdot \lambda}{1 - e^{-T\lambda}},$$

wobei E die beobachtete Emanationsmenge, ε die in der Zeiteinheit entwickelte Emanationsmenge, T die seit der Austreibung der Emanation verflossene Zeit und λ die von der Natur des emanierenden Radioelementes abhängige Abklingungskonstante der Emanation bedeutet.

Zweckmäßiger wird man feste Stoffe vor der Untersuchung in Lösung bringen, wenn dies leicht durchführbar ist.

Durch wiederholte Prüfung derselben Emanationsmenge läßt sich die Abklingungskonstante derselben und damit das emanierende Radioelement bestimmen. Besonders einfach gestaltet sich dies Verfahren bei solchen Flüssigkeiten, die lediglich durch eingewanderte Emanation infiziert sind, wie dies z. B. mit den meisten Quellwässern der Fall ist. Es wird dabei die Untersuchung in geeigneten Zwischenräumen an identischen Proben, die gleichzeitig gewonnen und wohlverschlossen aufbewahrt wurden, ausgeführt.[18, 54] Die erhaltenen Einzelwerte liefern die Punkte der Abklingungskurve. Die Wiederholung der Beobachtung an derselben Emanationsmenge ist experimentell nicht unschwierig, da die Emanation, um Infektion durch Induktion zu vermeiden, zwischen den Einzelbeobachtungen aus dem Apparate entfernt werden muß.[71] Einfacher dürfte es sein, die Anklingungskurve nach obiger Gleichung festzulegen, indem man den Emanationsgehalt des emanierenden Körpers in gemessenen Zwischenräumen wiederholt feststellt.

Am durchsichtigsten werden die Verhältnisse, wenn wir die letzten aktiven Stadien des Radioaktivitätsprozesses, die Gruppe der Induktionen zur Beobachtung ziehen. Diese geht in diesem Falle in der Weise vor sich, daß wir einen auf hohes negatives Potential geladenen Körper einer emanationsgeschwängerten Atmosphäre aussetzen und sodann seine

Strahlung und deren Abfallgeschwindigkeit beobachten. Aus der letzteren ist die Natur des wirkenden Radioelementes zu erschließen.[22, 24, 16, 62])

Nach dem klassischen Vorbilde der Elster-Geitelschen Arbeiten ist eine große Anzahl von Untersuchungen dieser Art ausgeführt worden, die ergeben haben, daß überall die *Ra*-Aktivität vorherrscht, daneben aber in zweiter Linie *Th* in Betracht kommt.[5a, 16, 30, 31, 34])

Radioaktive Mineralien.

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
1.	Aeschynit, dem Xenotim ähnlich	$R_2{}^1, (R_2{}^2 Nb_6, (TeTh)_8 O_{39})$; $R^1 Ca, Fe$; $R^2 Ce, La, Y$ nach ([41]) mit 0,33 Proz. U_3O_8	In pegmatitischen Granitgängen (Klasse 1)	Miask am Ural, Hitterö in Norwegen. Brasilianische Goldsande [96])
	Allanit = Orthit.			
	Autunit = Kalkuranit = Uranglimmer z. T.			
	Ånnerodit = Samarskit + 8 Proz. H_2O.			
2.	Bröggerit, dem Uranpecherz ähnlich	U_3O_8 + 6—10 Proz. ThO_2	Eingewachsen im Granit (Klasse 2)	Bei Mooss in Norwegen
3.	Carnotit	Urankalium vanadinat, meist stark verunreinigt bis 39 Proz. UO_2	?	Westl. Nordamerika [93])
	Castelnaudit = Xenotim.			
4.	Clèveit, dem Uranpecherz ähnlich	ca. 70 Proz. U_3O_8 + Oxyde von: Y, Er, Ce, Fe, Th, Pb + ca. 5 Proz. H_2O + He Edelerden 17—18 Proz. ([96])	Eingewachsen im Granit (Klasse 2)	Garta bei Arendal, Norwegen; Ryfyke, Norwegen
5.	Coracit, dem Uranpecherz ähnlich	$U_3O_8 + PbO + Fe_2O_3 + Si\,O_3$	?	Nordufer des oberen Sees, Canada
	Edwarsit = Eremit = Monazit.			
6.	Euxenit	5—23 Proz. U_3O_8 + Oxyde v. Ce, Y, Th, Z, Nb, Ta, Ti, Fe, Ca + H_2O. Edelerden bis 40 Proz.	Im pegmatitischen Granit (Klasse 1) u. in Erzsanden	Jölster im Bergenstift, Tromö u. Alvö b. Arendal, Hitterö u. Kap Lindesnäs in Norwegen; Mitchell Cy., N.-Car., U.S.A.; Embabaan Distrikt, Swaziland S.-Afrika

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
7.	Fergusonit (brauner Yttrotantalit, Bragit, Tyrit)	1—9 Proz. U_3O_8 + Oxyde v. *Y, Nb, Ta, Er, Ce, Wo, Fe, Sn,* + H_2O	Im Granit (Klasse 1)	Bei Königshayn i. d. Oberlausitz, Striegau, Josephinenhütte, Kochelwiesen in Schlesien; Arendal in Norwegen; Ytterby, Schweden; Cape Farewell, Grönland; Mitchell Cy. u. Burke Cy., N.-Carolina; Llano Cy., Texas (sehr reiche Fundstelle) [96]
8.	Fritzscheit	Maganuranit. *Mn* $(UO_2)_2(PO_4)_2 + 8H_2O$	Auf Gängen (Klasse 3) selten	Weißer Hirsch bei Neustädtel
9.	Gadolinith	$FeBe_2Y_2Si_2O_{10} + Ca$	In granitischen Gesteinen	Radauthal im Harz, Schreiberhau; Hitterö in Norwegen; Ytterby u. Gegend v. Fahlun in Schweden; Llano Cy., Texas (cf. Fergusonit)
10.	Gummierz Gummit	Uranhydroxyd mit ca. 72 Proz. UO_3	Bildet sich in der Verwitterungszone aus Uranpecherz und anderen *U*-Mineralien (Klasse 3)	Auf den erzgebirgischen Pecherzgängen; Mitchell Cy., N.-Carolina; Llano Cy., Texas
11.	Hatchettolith (dem Pyrochlor ähnlich)	*Nb, W, Sn, U, Ca, Fe, Pb,* H_2O — *He*? mit ca. 18 Proz. U_3O_8	In pegmatitischen Graniten (Kl. 1? od. 3?)	Mitchell Cy., N.-Carolina, U. S. A.
	Hjelmit = Yttrotantalit.			
12.	Kalkuranit (Uranit, Uranglimmer, z. T. Autunit)	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 + 8(H_2O)$ mit ca. 63 Proz. UO_2	In der Verwitterungszone im uranführenden Granit (Kl. 3)	Erzgebirge, Cornwall; Autun; Chesterfield, Massachusetts, U. S. A.; Philadelphia
	Kryptolith = Monazit.			

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
13.	Kupferuranit (= Torbernit, Uranglimmer z. T.)	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 + 8H_2O$ mit 61,2 Proz. UO_2	In der Verwitterungszone als Umsetzungsprod. des Pecherzes (Klasse 3)	Erzgebirgische Pecherzgänge; Cornwales; St. Yvrieux b. Limoges
14.	Monazit	$(Ce,La,Di)_2(PO_4)_2$ mit 7—32 Proz. ThO_2 u. U, von Spuren bis 5 Proz. U_3O_8	In granitischen Gesteinen u. den daraus entstandenen Sanden (Klasse 1)	Sehr weit verbreitet. Die reichsten Vorkommen in Mineralsanden in Gebieten mit subtropischer u. tropischer Verwitterung, Süd- u. Nord-Carolina U. S. A.; Minas Geräes und Bahia, Brasilien (87, 94, 86)
15.	Orangit (Thorit, Uranothorit)	$ThSiO_4 + (Mg, K, Na, P, Fe, U, Al, Mn, Pb, Ca) + 3H_2O$ bis 10 Proz. UO_2; das H_2O vermutlich sekundär	In granitischen Gesteinen (Klasse 1)	Bei Königshain, Oberlausitz; Lövö, Moos, Arendal, Hitterö, Norwegen; Champlain Distrikt N.-Y.; New Jersey U. S. A.
16.	Orthit, Allanit, Cerin	$H_2(Ca, Fe)_4(Al\,Ce)_6Si_6O_{26}$ (89). Nebenbestandteile: Y, La, Th, kein U	In granitischen Gesteinen (Klasse 1)	Sehr weit verbreitet [88]
17.	Polychras	H_2O-haltige Titanate u. Niobate von Y, Er, Ce, U u. Fe. UO_2 = ca. 7—8 Proz.	In granitischen Gesteinen (Klasse 1) u. daraus entstandenen Sanden	Hitterö in Norwegen; Hettekrå i. Schweden; Calwin, Canada; Hidderson Cy., N.-Carolina, Makitosh, S.-Carolina
18.	Pyrochlor	Außerordentlich wechselnd: Oxyde von: $Nb, Ti, Ca, Ur, Fe, Mn, Na + F + H_2O$ bis 7,8 Proz. ThO_2 u. 5,5 Proz. UO_2 (95, 86)	In granitischen Gesteinen, teilweise auf pneumatolytischen Wege auch in Nebengesteine eingewandert (Klasse 1 u. 2)	Ziemlich verbreitet, aber nirgends häufig. Am Kaiserstuhl in Baden in grobkristallinischem Kalk; in den südnorwegischen Syenitpegmatitgängen; Alnö bei Sundsvall in Schwed. in grobkristall. Kalk; im Syenit v. Miask; Chesterfield Massach. U. S. A.; in Sanden in Tasmanien, Australien

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
19.	Pyromorphit	$Pb_5Cl(PO_4)_3 + Ra$	Auf Gängen in der Verwitterungszone. (Kl. 2 oder 3)	Nach Danne b. Yssy l'evêque stark aktiv ([17]), der Fundort liegt unweit Autun (bei Mineral 12 erwähnt)
20.	Pyrrhit	Dem Pyrochlor ähnlich	In Sanidiniten	Am Laacher See u. bei San Miguel
21.	Radiobaryt	$(Ba, Ra)\,SO_4$	In thermalen Quellwegen (Klasse 2)	Karlsbad [43]), als vulkanisches Produkt am Vesuv [55])
22.	Reissacherit	$MnO_2 + Fe, Ca, Ba, Sr + Ra$; U nicht nachweisbar	do.	Gastein [48])
23.	Samarskit (Vietingkoffit, Nohlit, Ånnerodit)	Oxyde von $Y, U, Ta, Nb + Ti, Fe, Mn, Er, Ca$; (Niobat u. Tantalat von Fe, Y, Ce, Er) mit 4—20 Proz. UrO_2 u. bis 3 Proz. ThO_2	In granitischen Gesteinen	Nohl bei Kongelf, (Schweden) Abarten: Miask im Ural; am Baikalsee; Mitchell Cy., N.-Carolina

Thorit = Orangit.

Tobernit = Kupferuranit.

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung	Art des Vorkommens	Fundorte
24.	Trögerit	$3\,(UO_3)\,As_2O_5 + 12\,H_2O$	Verwitterungszone v. Pechblendegängen	Selten, Weißer Hirsch bei Neustädtel

Turnerit = Monazit.

Tyrit = Fergusonit.

Uranblüte = Kupferuranit.

Uranglimmer = Kupferuranit oder Kalkuranit.

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung	Art des Vorkommens	Fundorte
25.	Uran-Kalk-Carbonat (Uranothallit)	$U(CO_3)_2 + 2CaCO_3 + 10\,H_2O$. (37,03 Proz. UO_2)	Verwitterungszone der Pecherzgänge (Klasse 3)	St. Joachimsthal, selten
26.	Uranocircit (Bariumuranit)	$Ba\,(UO_2)_2\,(PO_4)_2 + 8\,H_2O$	In verwitterndem U-haltigem Granit (Klasse 3)	Bergen bei Falkenstein im Voigtlande, selten

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
27.	Uranocker (unreiner Gummit)	Uranhydroxyd und Nebengestein. 7—13 Proz. UO_2	In der Verwitterungszone von Pecherzgängen	Erzgebirge, Cornwallis
28.	Uranophan	$Ca U_2 Si_2 O_{11} + 6 H_2O$ ca 53 Proz. UO_3	Im Granit u. auf Pecherzgängen (Kl. 2)	Bei Kupferberg in Schlesien, Wölsendorf in Bayern, Neustädtel, Mitchell Cy., N.-Carolina
29.	Uranosphärit	50,9 UO_3, 44,3 Bi_2O_3 Rest H_2O	Verwitterungszone von U-Gängen (Kl. 3)	Weißer Hirsch bei Neustädtel i. Sachsen, selten
30.	Uranospinit	$Ca\ (UO_2)_2\ (AsO_4)_2 + 8 H_2O$	do.	do., selten

Uranotantal = Samarskit.

Uranothorit, siehe Thorit.

Uranotil = Uranophon.

Uranothallit = Uran-Kalk-Carbonat.

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
31.	Uranpecherz, Uraninit	$U_3 O_8 + Pb, Si, F, Fe, Ca, Ce, Y, Th, Bi, He, N$	Im Granit oder auf Gängen (Klasse 2)	Gangvorkommen: in Joachimsthal, Seifen, Johanngeorgenstadt, Breitenbrunn, Neustädtel, Schlaggenwald im Erzgebirge. Selten in Freiberg u. Přibram. Cornwallis (Piedruth). In granitischen Gesteinen: Ånneröd, Avestadt, Huggenaeskilen in Norwegen, Digelskör bei Öregrund in Schweden; Brandville (Connecticut); Mitchell Cy., N.-Carolina

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
32.	Voglit	Uranothallit und Kupfercarbonat	Verwitterungszone v. Pecherzgängen (Klasse 3)	Eliaszeche b. Joachimsthal, selten
33.	Walpurgin	Wismut-Uran-Arseniat mit 20,4 Proz. UrO_2	do.	Weißer Hirsch bei Neustädtel, selten
	Wiserin = Xenotim.			
34.	Xenotim (Wiserin, Ytterspath, Castelnaudit)	$(Y, Ce)_2 (PO_4)_2 + Th, U, Sn, Si, Al, Ca, Pb, H_2O, He$; bis $3^1{}_2$ Proz. Ur_3O_8	In Graniten u. den daraus entstandenen Sanden; nach ([95]) Zersetzungsprodukt eines unbekannten Sulfatophosphates (Hussakit) also Klasse 3 zuzurechnen	Ungemein verbreitet, aber selten in großen Mengen auftretend! Technisch wichtigste Vorkommen: Sande v. Diamantina in Minas Geraës, Brasilien
35.	Yttrotantalit, (Abarten, Hjelmit, Kochelit)	$Y_4 (Ta_2 O_7)_3 + Nb, Wo, U, Ca, Mg, Fe, Cu, He + H_2O$	In granitischen Gesteinen (Klasse 1)	Kochelwies bei Schreiberhau, Ytterby, Tinbo, Kåraoföet, Schweden; Miask im Ural; Coosa Alabama, U. S. A., selten
36.	Zeunerit	$Cu (UO_2)_2 (AsO_4)_2 + 8 H_2O$. — 56 Proz. UO_2	Verwitterungszone v. Uranpecherzgäng. (Klasse 3)	Weißer Hirsch bei Neustädtel, selten
37.	Zinnober? (Cinnaborit)	$Hg . S$	Hydrothermales Produkt auf Gängen (Klasse 2)	Nach ([46]) in Avala b. Belgrad u. Idria radioaktiv
38.	Zinnstein	$Sn O_2$	Pneumatolytisches Mineral, in vielen Graniten u. deren Nachbarschaft	Nach ([85]) bei Ehrenfriedersdorf i. Erzgebirge radioaktiv

Nr.	Name	Chemische Zusammensetzung (nach [92])	Art des Vorkommens	Fundorte
39.	Zinnwaldit	Lithioneisenglimmer, enthält bisweilen *U* ([90])	Bestandteil d. erzgebirgisch. Granite (Kl. 1)	Zinnwald u. Geyer

Anm.: Beobachtungen an Mineralien und Gesteinen sind geologisch nur verwertbar, wenn der **Fundort** in aller detailliertester Weise angegeben wird. Bei der großen geologischen Bedeutung der Radioaktivitäts-Probleme sollte dies bei allen diesbezüglichen Beobachtungen beachtet und womöglich ein geologisch und mineralogisch gebildeter Fachmann zu Rate gezogen werden.

Die aufgeführten Mineralien lassen sich fast ausnahmslos ohne Zwang als Bestandteile oder als Derivate von Eruptivgesteinen granitischer Struktur deuten. Wir können sie in drei Klassen gliedern.

1. Mineralien, die Bestandteile ihrer Muttergesteine geblieben sind. Ihre bekanntesten Fundstellen liegen in grobkörnigen Syeniten und Graniten in der Umgebung von Christiania, bei Miask im Ural, in North-Dacota und in Llano Cy., Texas, U. S. A.

Das Bedürfnis der Gasglühlichtindustrie und anderer Zweige der chemischen Praxis hat aber den Beweis erbringen helfen, daß dieselben zwar nirgends häufig sind, daß aber eine große Anzahl von ihnen eine geradezu universelle Verbreitung hat.[96, 87, 88, 89] Über ihre Genesis ergaben die Bröggerschen Studien in Südnorwegen[87]), daß sie in der Mehrzahl sogenannten pneumatolytischen Vorgängen ihr Dasein verdanken, d. h., daß sie sich in dem bereits mehr oder minder erstarrten Gestein unter Mitwirkung heißer mineralbeladener Wasserdämpfe bildeten. Von anderen Orten sind mir Erwägungen über ihre Bildungsart nicht bekannt geworden. Jedenfalls ergibt sich, wie bereits gesagt, daß sie fast ohne Ausnahme in Eruptivgesteinen von granitischer Struktur auftreten. Da wir aber die Merkmale der Aktivität an anderen Eruptivgesteinen in gleicher Weise wahrnehmen, wie das noch durch Beispiele belegt werden soll, so ist wohl die Annahme berechtigt, daß das Vorhandensein der Radioelemente ein in allen Klassen der Eruptivgesteine weitverbreitetes ist und daß nur bei den granitischen Gesteinen, speziell in den angeführten paradigmatischen Fällen die Bedingungen für eine Konzentration derselben auf einzelne Mineralindividuen besonders günstige waren.

2. Teilweise wanderten die radioaktiven Elemente in Gestalt wässriger Lösungen aus und bildeten, sei es in ihren Muttergesteinen, sei es in benachbarten Schichten, neue Mineralien. Es sind hierbei beträchtliche Konzentrationen an *U* und *Ra* eingetreten. Die wichtigsten Vertreter dieser Klasse sind das Uranpecherz und seine Verwandten.

Diese Uranyluranate scheinen sich fast nur im böhmisch-sächsischen Grenzgebiet des Erzgebirges in so reichlicher Menge gebildet zu haben, daß es zu einer eigentlichen Gangbildung im Nebengestein kam. Auf verhältnismäßig kleinen Raum finden sich hier die bekannten Fundstellen: Joachimsthal, Johanngeorgenstadt, Seifen, Breitenbrunn, Neustädtel zusammengedrängt. Nur das Schlaggenwaldgebiet[91]) liegt etwas weiter entfernt. Alle anderen ähnlichen Vorkommen des Uranpecherzes auf Gängen, so in Cornwallis, in Freiberg, in Přibram, haben mehr den Charakter der Merkwürdigkeit und stehen an praktischer Bedeutung hinter den genannten weit zurück.

Das erzgebirgische Vorkommen ist gebunden an die Nachbarschaft des Eibenstock-Neudeck-Karlsbader Granitmassives.[97, 86, 95]) Reich sind die Gänge nur in der die Granite umgebenden Schieferhülle, sobald sie, z. B. in Johanngeorgenstadt, in den Granit selbst eintraten, vertaubten sie. Es ist, als ob die Schiefer das Fällungsmittel für die aus dem Granite dringenden erzbeladenen Thermalwässer gebildet hätten. Dabei ist die stets wiederkehrende Mineralgemeinschaft Quarz-Pecherz-Dolomit von Interesse. Das Anfahren einer warmen Quelle in einem der Joachimsthaler Baue erbrachte vor Jahren sozusagen den handgreiflichen Beweis für den hydrothermalen Ursprung der Erze.

An den anderen bekannten Fundstellen, in Norwegen, in den Vereinigten Staaten, ist das Pecherz nicht aus seinem Muttergestein hinausgelangt, es bildet einen neuen akzessorischen Gemengteil desselben.

Der Art ihrer Entstehung nach schließen sich an diese einige Mineralien an, bei denen ebenfalls Aktivitätserscheinungen beobachtet wurden, die sich aber chemisch von ihnen grundsätzlich unterscheiden: der Pyromorphit, für den Danne[17]), der Zinnober, für den Losanitch[46]), und der Zinnstein, für den der Verfasser radioaktive Eigenschaften nachwies.

Für den Pyromorphit ist durch den Entdecker seiner Aktivität (die teilweise diejenige des Urans übersteigt) der Radiumcharakter derselben nachgewiesen und sein hydrothermaler Ursprung wahrscheinlich gemacht worden. Der von mir untersuchte Zinnstein von Ehrenfriedersdorf ist ein Produkt vermutlich pneumatolytischer Art des erzgebirgischen Granites und als solches ein Nachbar stärkster *U*- und *Ra*-Aktivitäten, so daß ein ähnlicher Charakter seiner Aktivität aus diesem

Grunde nicht unwahrscheinlich ist. Anders liegen die Verhältnisse bei dem Zinnober. Die Genesis der beiden Lagerstätten, von denen Losanitchs Material stammte, ist zwar ebenfalls mit großer Wahrscheinlichkeit auf hydrothermale Einflüsse zurückzuführen. Avala bei Belgrad setzt in einem kretazischen Serpentinstock auf, Idria in und neben Störungsklüften tertiären (eocänen) Alters, welche die dortigen jungpaläzoischen und triadischen Schichten zerrütten. Die Aktivität, die Losanitch auf photographischem Wege feststellte, ist durch Erhitzen des Zinnobers resp. zinnoberhaltigen Materiales zu vernichten. Hieraus folgert Losanitch, daß es sich um eine von der *Ra*-Aktivität grundsätzlich verschiedene handle. Die Beobachtung des serbischen Gelehrten gewinnt ein besonderes Interesse durch die Tatsache, daß es Strutt gelang, aus Quecksilber ein aktives Gas vom Charakter der Radiumemanation zu gewinnen.[72]) Behrendsen fand übrigens auch im Uranpecherz eine flüchtige radioaktive Substanz.[5])

Andere Produkte hydrothermaler Tätigkeit werden im Anschluß an die Aktivität der Quellen besprochen werden.

3. Gelangen die *U*- und *Ra*-haltigen Mineralien in den Bereich atmosphärischer Einwirkungen, so entsteht aus ihnen eine ganze Reihe von Neubildungen. So treten in den oberen Teufen der Pecherzgänge auf: Uranocker, Gummierz, Kupferuranit usw.

In den uranhaltigen Graniten bildet sich unter diesen Umständen Urankalkglimmer, Uranophon usw.

Ein Teil der uns interessierenden Mineralien ist übrigens hervorragend widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Verwitterung, und da sie außerdem ein hohes spezifisches Gewicht besitzen, so haben sie sich in einzelnen Fällen bei der Zertrümmerung ihrer Muttergesteine in Mineralsanden in ganz erheblichem Maße angereichert. So entstanden die Monazitseifen von Nordkarolina Bahia und ähnliche Gesteine, die für die technische Gewinnung der Thoriumminerialien die allergrößte Bedeutung haben.[96])

Waren die Bedingungen für eine derartige Anreicherung nicht gegeben, so werden sich die radioaktiven Elemente in dem Zertrümmerungsgestein vermutlich in ähnlicher Konzentration vorfinden, in der sie im Ausgangsmateriale vorhanden waren. Dabei werden sie teilweise als Mineralsplitter erhalten sein, teilweise in neuen, vielleicht zum großen Teil unbekannten Verbindungen das neue Gestein durchdringen. So wird die Mineralaktivität einer der Gründe für die allgemein verbreitete Aktivität der Gesteine sein. Ob sie zu deren vollständiger Erklärung ausreicht, werde ich später erörtern.

Die Mineralaktivität beansprucht auch in anderer Hinsicht unser theoretisches Interesse. Es haben die Curies an eine der hier besprochenen Substanzen, an das Uranpecherz, ihre bahnbrechenden Untersuchungen angeknüpft, dieses und andere Mineralien sind das Ausgangsmaterial für die Arbeiten Rutherfords, Giesels und zahlreicher anderer Forscher gewesen.

Eine Rekapitulation dieser Arbeiten liegt außerhalb des Rahmens dieser Zeilen. Ich will nur noch auf eine Frage eingehen, deren Beantwortung unter Benutzung radioaktiver Mineralien versucht worden ist. Es ist dies diejenige nach dem Ursprung des Radiums.

Wenn wir annehmen wollten, daß der Radiumgehalt, wie wir denselben heute z. B. in den Mineralien eines Granites oder Uranpecherzganges vorfinden, lediglich der Rest eines ursprünglich größeren Vorrates sei, der sich durch seine Radioaktivität bis auf den heutigen Umfang aufgezehrt habe, so kommen wir, wenn wir uns diesen Vorgang rückwärts konstruieren, zu der ganz unsinnigen Annahme, daß die ganze Erde vor wenigen Jahrzehntausenden aus Radium bestanden haben müsse. Man sieht sich daher genötigt anzunehmen, daß sich das Radium aus anderen Stoffen in demselben Maß neu bilde, in dem es durch seine Aktivität verschwindet. Da das Radium dort, wo es am stärksten konzentriert auftritt, stets mit Uran vergesellschaftet ist, so lag es nahe, anzunehmen, daß dieses das gesuchte Mutterelement sei.

Wenn wir annehmen, daß eine Menge M_u Uran in der Zeiteinheit die Menge $\lambda_r M_u$ Radium entwickele, und daß die Menge des Urans sich durch diesen Vorgang nicht merklich ändere, was mit ausreichender Genauigkeit selbst für geologische Zeiträume richtig sein dürfte; nehmen wir ferner an, daß eine gegebene Menge Radium sich durch ihre Aktivität in der Zeiteinheit auf den $e^{-\lambda_t}$ Teil vermindere, so finden wir die in der Zeit T resultierende Radiummenge zu[17]):

$$M_r = M_u \frac{\lambda_r}{\lambda_t} (1 - e^{-\lambda_t T}).$$

Mit wachsendem T nähert sich der Wert der Klammer der 1 und es strebt also das Verhältnis $\frac{M_r}{M_u}$ der Konstanten $\frac{\lambda_r}{\lambda_t}$ zu. Eine Durchführung der Berechnung ergibt, daß dieser Zustand praktisch bei jedem Mineral erreicht sein müßte, das über 10000 Jahre alt ist, d. h. nahezu immer. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, daß das gegenseitige Verhältnis der beiden Elemente zueinander lediglich durch ihr radioaktives Verhalten bestimmt werde und daß keinerlei Konvektionsvorgänge stattfinden.

Es haben nun eine Reihe von Forschern Untersuchungen darüber angestellt, inwieweit dies konstante Verhältnis tatsächlich vorhanden ist. Boltwood[8]) und Strutt[70]) prüften die Emanationsentwicklung einer Anzahl von Mineralien: Pecherz, Gummit, Uranophan, Samarskit, und fanden in der Tat, daß die Intensität derselben zum mindesten sehr nahe ihrem Urangehalte proportional war. Auf eine von Boltwood erwähnte Ausnahme werde ich noch weiter unten zu sprechen kommen.

Mc Coy kam zu demselben Ergebnisse. Seine Untersuchungen gewinnen einen besonderen Wert dadurch, daß er von den untersuchten Mineralien sorgfältige chemische Analysen ausführte und dadurch ihren Urangehalt bestimmte. Auch zog er eine Anzahl reiner Uranverbindungen in den Bereich seiner Arbeit. Die Aktivität der verschiedenen Substanzen wurde im festen Zustande durch einen Apparat mit Plattenkondensator bestimmt. Seine Ergebnisse seien im Auszug in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Mineral	P = Gehalt an U in Proz.	$\frac{1}{\theta}$ = Aktivität in willkürl. Einheit	$K = \frac{1}{\theta P}$
Pecherz, Joachimsthal	61,1	73	22,4
„ N.-Carolina	41,5	111	21,7
„ Colorado	70,8	57	24,7
Gummit, N.-Carolina	54,7	91	20,1
„ „	51,0	83	23,7
Karnotit, Colorado	34,8	152	18,9
„ „	16,93	244	24,3
„ „	5,71	810	21,6
„ „	1,60	2693	23,3

Diese Zahlen im Verein mit den Tatsachen, daß künstliche U-Verbindungen pro U-Einheit etwa nur den fünften Teil der Aktivität von natürlichen haben, machen es in der Tat äußerst wahrscheinlich, daß hier ein dem oben entwickelten entsprechendes Gesetz vorliegt.

Die gegenteiligen Beobachtungen, soweit sie einwandsfrei sind, können vielleicht durch die folgende Betrachtung ihre Erklärung finden. Wie oben bereits gesagt, kann das Gesetz des konstanten Verhältnisses zwischen Mutter- und Tochterelement nur dann gelten, wenn keine Konvektionsvorgänge die Menge des einen oder anderen oder beider Gesetze verändern. Bei einem großen Teile der Mineralien der Verwitterungsregion wird das nun offenbar der Fall sein und ebenso bei solchen, die sich etwa auf hydrothermalem Wege noch heute bilden.

Bei derartigen Mineralien müßte also das Gesetz der Proportionalität Ausnahmen erleiden.

Solche liegen bei dem von Boltwood zu schwach aktiv gefundenen Uranophan mit großer Wahrscheinlichkeit vor.

Hofmann und Zerban haben eine große Reihe von Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, daß die Stärke der Aktivität des Thoriums abhängig ist von dem Urangehalt des Ausgangsmaterials. Wenn auch ein Teil der von ihnen beobachteten Erscheinungen zweifellos darauf zurückzuführen ist, daß Uran X und Radiumspuren dem Thorium sehr fest anhaften und von demselben sehr schwer zu trennen sind, wie dies auch neuerdings von Elster und Geitel nachgewiesen wurde, so sind doch weitergehende Beziehungen zwischen *U* und *Ra* einerseits und *Th* andererseits durch die Arbeiten Hofmanns und Zerbans zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht. Leider sind die Aktivitätsmessungen bei diesen bedeutsamen Untersuchungen fast ausschließlich auf photographischem Wege gemacht.

Konnten wir die bisher betrachteten Erscheinungen mit mehr oder minder großer Sicherheit auf bestimmte, chemisch definierbare Mineralien zurückführen, so ist dies nicht der Fall bei den nunmehr zu besprechenden, die ich unter dem Begriffe der Gesteinsaktivität zusammenfassen möchte.

Wir sehen in ihnen eine Tatsachengruppe von allergrößter geophysikalischer Bedeutung vor uns. Das Verdienst, nicht nur dieses Gebiet der Wissenschaft erschlossen zu haben, sondern auch seine ganze ungeheure Bedeutung erkannt und in zahlreichen Einzelarbeiten beleuchtet zu haben, gebührt Elster und Geitel.

Sie wurden zu ihrer Entdeckung von der Aktivität der Verwitterungsgesteine geführt durch Beobachtung der verschiedenen Werte, welche die Ionisation eines abgeschlossenen Luftvolums mit der Zeit annimmt, die den Schluß auf eine in der Luft vorhandene radioaktive Emanation gestatteten, und durch die Tatsache, daß die Luft in Kellern, Höhlen und Bergwerken erheblich mehr von dieser Emanation enthält, wie im Freien. Sie fanden schließlich, daß besonders Luft, die in den Poren des Erdbodens stagniert, reich an dieser Emanation ist.

Elster und Geitel selbst konnten ihre Untersuchungen an einer Anzahl von Bodenluftproben verschiedenen Ursprungs wiederholen, diese, sowie von anderen Forschern gemachten Beobachtungen bestätigten fast überall die Tatsache, daß die Bodenluft reich ist an radioaktiver Emanation.

Eine große Reihe von einschlägigen Versuchen, welche die Verfasser in den verschiedensten Gesteinsgebieten anstellte, beweisen, daß diese Emanation fast vollständig denjenigen Schichten entstammt, denen die Luftprobe entnommen wurde. Ein Gesteinswechsel prägt der ganzen Erscheinung meistens schon innerhalb eines Meterbruchteiles einen anderen Charakter auf.

Diese Tatsache bildet eine indirekte Bestätigung des Elster-Geitelschen Schlusses von dem Emanationsgehalt der Bodenluft auf die Aktivität der Verwitterungsgesteine selbst, deren Poren dieselbe entnommen wurde. Direkte Versuche haben diesen Schluß im allerweitesten Umfange bestätigt. In den Artikeln Elsters und Geitels über diesen Gegenstand, die in den letzten Jahrgängen der Physikalischen Zeitschrift erschienen, liegt der Weg, den sie gingen, jetzt klar vor uns und es gewährt einen hohen Genuß, diese eigenartige, einheitliche und überraschende Entwicklung an der Hand desselben jetzt an sich vorüberziehen zu lassen.

Der Umfang des hier geschaffenen ist bereits ein so großer, daß es unmöglich ist, eine ins einzelne gehende Darstellung zu geben. Es können nur einige Punkte allgemeineren Interesses herausgehoben werden.

Die in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen sind, so weit dies angängig war, auf „Fangoeinheiten" reduziert. Auf eine weitergehende Reduktion, etwa auf Uraneinheiten, wurde aus den oben dargelegten Gründen verzichtet.

Aus den angeführten Zahlen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen.

1. Es sind im allgemeinen alle tonhaltigen Verwitterungsgesteine der Erdoberfläche radioaktiv.

2. Die Derivate vulkanischer Gesteine scheinen vielfach stärker aktiv zu sein als diejenigen von sedimentärem Ursprung.

Als wichtige Ergänzung ist diesen Punkten die Elster und Geitelsche Beobachtung hinzuzufügen:

3. Gesunde Gesteine aus dem Erdinnern sind inaktiv.

Weitergehende Schlußfolgerungen aus diesen Tatsachen, etwa auf den Radiumgehalt der betreffenden Gesteine, dürften zurzeit noch unzulässig sein.

Einer Auseinandersetzung wird es übrigens noch bedürfen zwischen der Tatsache der Aktivität der Verwitterungsgesteine und der Theorie des Ursprungs des *Ra* aus *U*. Versuche Elsters und Geitels und Dadourians haben bewiesen, daß es sich auch hier hauptsächlich um

Autor	Gestein	Vorkommen und Fundstelle	Aktivität (Fango = 1)
Elster u. Geitel	Gesunder Tonschiefer	Culm Clausthal,	0
„	Gesunde Grauwache	do.	0
„	Verwitterter Tonschiefer	do.	0,27
v. d. Borne	Verwitterungslehm aus Glimmerschiefer	In der Kontaktzone gegen Granit, Breitenbrunn	0,66
Schenk	Letten	Unterer Buntsandstein, Nietleben bei Halle a. S.	0,22
„	Quarzsand	Mittlerer Buntsandstein, Halle	0,10
Vicentini u. Levi d. Zara	Ton	Trias? 2 m unter der Oberfl., Trient	0,80
„	„	Ebendort weniger tief	0,4
Schenk	Braunkohle	Tertiär, Schacht Carl Ernst bei Seeben bei Halle a. S.	0,2
„	Geschiebelehm	Diluvial, Seeben bei Halle a. S.	0,18
„	Sand	Diluvial Saalesand, Halle a. S.	0,1
Elster u. Geitel	Ton aus verwittertem Granit	Harz	0,37
v. d. Borne	Kaolonisierter Granit	Schwarzenberg i. Erzgebirge	0,47
„	Kaolinschlamm aus Granit	Annastollen b. Brettmühl	0,40
Schenk	Kaolinisiertes Porphyrkonglomerat	Rotliegendes, Halle a. S.	0,25
„	Kaolinisierter Porphyr	Rotliegendes, Sennewitz bei Halle a. S.	0,29
Elster u. Geitel	Höhlenlehm	? Vulkanisch, Capri	3,3
„	Lehm aus Basalt	Vulkanisch, Tertiär bei Marburg	0,70
„	Pozzolanerde	Jungvulkanisch, Capri	0,77

Autor	Gestein	Vorkommen und Fundstelle	Aktivität
Elster u. Geitel	Verwittertes vulkanisches Gestein	Jungvulkanisch, Capri	1,72
"	"	Java	0,33
Martinelli u. Sella*)	Pozzolan, 40 Einzelbeobachtungen	Umgegend von Rom	Mittel: 0,74
	"	Jungvulkanisch	Höchster Wert: 1,8
	"		Niedrigster Wert: 0,14
Martinelli*)	Tuff, 22 Einzelbeobachtungen	"	Mittel: 0,56
	"		Höchster Wert: 1,05
"	"		Niedrigster Wert: 0,35
"	Lava, 12 Einzelbeobachtungen	"	Mittel: 0,15
	"		Höchster Wert: 0,91
	"		Niedrigster Wert: 0

*) Bei der Umrechnung ist die Annahme gemacht, daß der Martinelli- und Sellasche „Uranylnitratwert“ mit dem v. d. Borneschen übereinstimme, da sich dann die plausibelsten Zahlen ergeben. Streng genommen sind die Zahlen leider nicht vergleichbar mit denen anderer Beobachter, weil ein ausreichender Grund für die Bevorzugung meiner Beobachtung fehlt.

Radiumaktivität handelt. Dabei aber darf es wohl als ausgeschlossen angesehen werden, daß in einer auch nur nennenswerten Anzahl von Fällen ein der Aktivität äquivalenter Gehalt an Uran im Erdboden vorliegt. Einstweilen ist von Giesel für den Fango und den sehr stark aktiven Höhlenlehm von Capri die Abwesenheit von Uran analytisch nachgewiesen worden.

Das Gesetz $\frac{M_r}{M_u}$ = Konst. gilt, wie oben dargelegt, nur für Verhältnisse, in denen chemische Stabilität herrscht. Ob aber die Abweichungen von diesem Zustande in den Verwitterungsgesteinen stark

genug sind, um eine Erklärung der vorliegenden Widersprüche zu ermöglichen, dürfte eine offene Frage sein. Ihre Beantwortung wird die Beantwortung der Frage einschließen inwieweit die Gesteinsaktivität bedingt ist durch die Mineralaktivität der Gesteinskomponenten.

Einer der wichtigsten Teile der Erdoberfläche scheint übrigens vollständig inaktiv zu sein: das Meerwasser. Nicht nur die direkten Untersuchungen Himstedts beweisen dies, sondern es geht auch indirekt aus der Tatsache hervor, daß der Emanationsgehalt der Freiluft an der Meeresküste ein besonders geringer zu sein pflegt.

Dagegen sind, wie zuerst von Himstedt nachgewiesen wurde, Wässer, die aus dem Erdinnern dringen, bei ihrem Austritt mehr oder minder mit Emanation gesättigt.

Auch auf diesem Gebiete hat sich inzwischen, vor allem wohl wegen des praktisch-therapeutischen Interesses, das dem Gegenstande innewohnt, eine so reiche Tätigkeit entfaltet, daß eine auch nur angenähert vollständige Wiedergabe des Geschaffenen vollständig unmöglich ist.

Ich muß mich auf die folgenden Angaben beschränken:

Autor	Quelle	Charakter des Wassers	Beschaffenheit der Quellwege	Aktivität
Mache	Grabenbäckerquelle, Gastein	Indifferente Therme	Gneißgranit[80a)]	155
„	Chirurgenquelle, Gastein	„		54,7
v. d. Borne	Brunnen d. Anna- u. Michaelizeche, Brettmühl, Böhmen	Indifferent kalt	Granit	35,0
Schenk	Murquelle, Baden-Baden	$NaCl$-Therme	„	24,4
„	Wittekind b. Halle a. S.	$NaCl$ kalt	Porphyr	10,5
Aschoff	Kreuznach	$NaCl$ etwas erhöhte Temperatur	„	stark
Henrich	Kochbrunnen, Wiesbaden	$NaCl$-Therme, viel CO_2	Quarzgänge, vulkanische Beziehungen wahrscheinlich	2,3

Autor	Quelle	Charakter des Wassers	Beschaffenheit der Quellwege	Aktivität
Schmidt	Wahlsborn im Dambachtal b. Wiesbaden	Indifferent kalt	Taunusquarzit, Wert vom 17. IX. 04.	5,4
			Wert vom 4. X. 04.	4,7
			Wert vom 7. XI. 04.	4,6
Mache	Wiener Leitungswasser	„	?	0,08
v. d. Borne	Grundwasser, Berneuchen, Prov. Brandenburg	„	Diluvialschichten	0,04
„	Jenenser Leitungswasser	„	Muschelkalk	0,08

Außerdem starke Aktivität nachgewiesen für: alle Gasteiner Quellen[48]), Nauheim[31]), Karlsbad[40]), Bath[71] und Buxton[6]) in England, Plombières, Luxeuil, Bains les Bains, Vichy, Néris, Bagnoles de l'Orne, Salins Moutiers[15]), Baden bei Zürich, Ragaz, Leukerbad[36]), Wiesenbad im Erzgebirge[29]), Pjatigorsk und Kislowalsk in Rußland[67]).

Die Wasseraktivität W ist dabei in einem von Mache vorgeschlagenen Maße gegeben. Die Wasseraktivität bedeutet danach die Stärke desjenigen Sättigungsstromes, den die in einem Liter Wasser gelöste Emanation hervorruft und zwar gemessen in 1/1000 elektrostatischen Einheiten.

Quellen, aus denen eine starke Gasentwicklung statt hat, sind naturgemäß schwächer radioaktiv wie gasarme, da durch die Quellgase die Emanation entsprechend verdünnt und ein großer Teil derselben aus dem Wasser entfernt wird.

Die Emanation eines Quellwassers klingt im allgemeinen aus einer zweifachen Ursache schnell bis zum Nullwerte ab. Erstens entweicht die Emanation durch Diffusion in die Atmosphäre. Zweitens aber, und dieser Vorgang hat auch in wohlverschlossener Flasche statt, setzt sich die Emanation eben durch ihre Aktivität in nicht aktive Substanzen um.

Eine Ausnahme bilden einige wenige Fälle, in denen dem Wasser nicht allein eine schwache Aktivität dauernd anhaftet, sondern sich dieselbe, auch wenn sie künstlich zerstört wurde, spontan regeneriert.

Das überzeugendste Beispiel dieser Art ist wohl das von Dorn untersuchte Wasser des Karlsbader Sprudels. Aber auch ganz schwach aktive Wässer können diese Eigenschaft haben, wie Adams[1]) zeigte

Wie zu erwarten, sind auch die Quellgase in den meisten Fällen mehr oder minder emanationshaltig, und ebenso von Quellen unabhängig der Erde entströmende Gase:

Autor	Quelle	Hauptbestandteil des Gases	Beschaffenheit der Quellwege	Aktivität*)
Mache	Grabenbäcker, Gastein	N (He)†)	Gneißgranit	564
Curie u. Laborde	Plombières source Vauquelin	N (He)†)	Granit	184
Curie u. Laborde	Luxeuil bains des dames	N. (He †)	Granit	23
Curie u. Laborde	Vichy source chomel	N (wenig He)†) CO_2	Verwulfsspalten in Tertiärschicht	18
Curie u. Laborde	Bagnoles de l'Orne	H_2S	?	13
Henrich	Schützenhofquelle, Wiesbad.	$\frac{1}{3}$ CO_2 $\frac{2}{3}$ N	Quarzgang im Taunusquarzit	50
v. d. Borne . .	Viktoriabrunnen bei Oberlahnstein	CO_2	Vulkan. Exhalation durch Coblenzsandstein	1,25
v. d. Borne . .	Brennbares Naturgas, Neunkirchen, Bez. Saarbrücken	CH_4, CO_2 . N	Carbonischer Tonschiefer u. Konglomerate	2,5
v. d. Borne . .	Schlagwetter b. Austritt aus dem Flötz, ebenda	CH_4, CO_2, N	Steinkohlenflötz	0
Mc Lennan**) .	Naturgas, höchste Aktivit., Westontario	? Kohlenwasserstoffe	Sedimentärschichten d. Silurformation	1,6
Mc Lennan . .	Naturgas, kleinste Aktivit., ebenda	? Kohlenwasserstoffe	Sedimentärschichten d. Silurformation	0,05

*) Maßeinheit nach Mache: Stärke des durch 1 l Gas hervorgerufenen Sättigungsstromes in 1/1000 elektrostatischen Einheiten.

**) Mc Lennan gibt die Ionisation in „Ionen pro Sekunde und cm³" an. Bei der Umrechnung wurde eine Ladung von $3 . 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten für das Ion angenommen.

†) Nach Mouveau.[53])

Da die Emanation sich in Helium umsetzt, so war das Auftreten dieses Gases von vornherein in den Exhalationen aktiver Quellen zu erwarten. Mouveau hat denn auch *He* in Quellgasen nachgewiesen, wie oben durch einige Beispiele erläutert ist.

Es wurde dabei in der Weise verfahren, daß CO_2, H_2S, O, N aus dem Gase entfernt wurden und der verbleibende Gasrest in einer Geißlerröhre spektroskopisch untersucht wurde. In den allermeisten Fällen trat dabei die Heliumlinie $\lambda = 587,0$ auf das allerdeutlichste hervor und überragte an Glanz alle übrigen, nur im Falle der Quelle zu Vichy war sie schwächer, blieb aber auch noch deutlich sichtbar. In den Quellgasen von Bath wurde Helium durch Dewar[21]) nachgewiesen.

Ähnliche Beobachtungen liegen von Nasini über die Suffionen von Ladarello und die Exhalationen des Vesuvs vor.

In der Nähe emanierender Quellen ist auch die Freiluft mit Emanation geschwängert, wie das in zahlreichen Fällen nachgewiesen wurde.

Es ist aus der Tabelle über radioaktive Gase noch die folgende Tatsache von Interesse zu entnehmen: unmittelbar bei seinem Austritte aus dem Steinkohlenflötze war das von mir untersuchte Grubengas nicht nachweisbar aktiv. Der Hauptteil des recht beträchtlichen Emanationsgehaltes stammt also ersichtlich aus den Schichten nichtorganischen Ursprungs, die es auf seinem Wege zur Oberfläche zu passieren hatte.

Da flüssige Kohlenwasserstoffe die Emanation stark zu absorbieren vermögen, so war zu erwarten, daß auch Erdöle in besonders hohem Maße damit geschwängert zutage treten würden. Daß dem in der Tat so ist, haben Himstedt und Burton bewiesen. Das von letzterem untersuchte Öl besaß übrigens eine schwache dauernde Aktivität, es muß also in demselben, ähnlich etwa wie im Karlsbader Mineralwasser, ein Radioelement in Substanz zugegen gewesen sein.

Auf ein wichtiges Produkt der Quellen müssen wir noch eingehen, auf die festen Quelldeposite. Ich gebe im folgenden eine Auswahl hierhergehöriger Untersuchungsergebnisse. (Siehe Tabelle Seite 107.)

Außerdem wurde Aktivität nachgewiesen für die Aktivität der Quelldeposite von Bath (England) und der Suffionen von Ladarello. Bei allen Quellaktivitäten handelt es sich in erster Linie um *Ra*, daneben tritt, wesentlich schwächer, aber weit verbreitet, *Th* auf.[31, 5a])

Die stärksten Quellaktivitäten treten in eruptiven Tiefengesteinen, in Graniten auf: Gastein, Brettmühl, Baden-Baden, Plombières. Auffallend hoch sind auch die Aktivitäten der beiden, porphyrischen Gesteinen benachbarten Soolquellen von Wittekind bei Halle und Kreuznach.

In merklichem Abstande folgen solche Wässer, die mit jüngeren

Autor	Quelle	Art des Deposites	Charakter der Wasserwege	Aktivität (Fango v. Battaglia = 1)
Elster u. Geitel	Baden-Baden, Quellursprung	Schlamm	Granit	100
„	Ebendort im Hauptstollen	„	„	50—66
„	Sedimente in den Leitungsröhren	Kalksinter	„	0,12—1,4
„	Nauheim. Leitungsröhren	„	Verwurf zwischen Taunusquarzit u. Devonkalk	0,78—1,14
„	Wiesenbad, Erzgebirge	Schlamm	Granit	2,4
Vicentini und Levi da Zara	Battaglia	Sinter	Vulkanisch	1,9
Vicentini und Levi da Zara	Montegrotto	Fangoschlamm	„	3,2
Knett	Karlsbad	$(Ba, Ra) SO_4$	Granit	Sehr stark
Aschoff	Kreuznach	Neuer Sinter (im Nahebett)	Porphyr	42,2
„	Kreuznach	Alter Sinter 100 m höher gelegen	„	0,9
Aderlini, v. Nasini zitiert	Vesuv	$(Ba, Ra SO_4)$	Jungvulkan.	sehr stark

eruptiven Ereignissen zusammenhängen, Wiesbaden, Vichy; vielleicht ist aber diese geringe Intensität nur eine scheinbare, weil die Emanation durch ein großes Gasvolum verdünnt wird. Wenn wir so neben die vulkanischen Tiefengesteine granitischer Struktur, die die Träger der Mineralaktivität sind, und die Verwitterungsgesteine auch andere eruptive Gesteine als Träger der Aktivität treten sehen, so geben uns die aktiven Kohlenwasserstoffe davon Kunde, daß auch für intakte Sedimentärgesteine das gleiche gilt.

Der ganze, unserer Beobachtung zugängliche Teil des Erdkörpers ist also mehr oder minder durchsetzt von radioaktiver Materie. Ich

wiederhole hier die oben entwickelte Formel für die Gesamtstrahlung eines zu gleicher Zeit strahlenden und absorbierenden Körpers.

$$S = S\delta\left(1 - e^{\frac{D}{\delta}}\right).$$

Nehmen wir jetzt eine Schicht von unendlicher Dicke an, die Strahlenarten von verschiedenster Durchdringungsfähigkeit aussendet, so tritt der Wert für die Gesamtstrahlung in folgender veränderter Gestalt auf: $S = S_1\delta_1 + S_2\delta_2 + \ldots\ldots S_n\delta_n.$

Es ergibt sich daraus, daß an der Oberfläche einer derartigen Masse eine verhältnismäßige starke Wirkung stark durchdringender Strahlen vorhanden sein muß.

Eine solche durchdringende, von der Erdoberfläche ausgehende Strahlung ist denn auch in der Tat von Cooke, Mc Lennan, Strutt, Rutherford nachgewiesen worden.

Wir können ferner vermuten, daß der Durchschnittswert der Aktivität der Freiluft, wie wir ihn an einem Ort beobachten, in engem Zusammenhange steht mit der geologischen Beschaffenheit des Bodens. Die einschlägigen Arbeiten Elsters und Geitels erwiesen bereits als ersten Schritt auf diesem Wege die stärkere Aktivität im Binnenlande gegenüber Küstenorten, und die Beobachtungen Saakes und Simpsons über abnorm hohe Werte dieser Größe an bestimmten Orten sind vielleicht auf ähnliche Weise zu erklären.

Die hohe Aktivität der hydrothermalen Produkte ist mehrfach als ein Beweis dafür genannt worden, daß unbekannte Teufen der Erdfeste die Radioelemente in größerer Konzentration beherbergten, wie wir dieselbe an der Erdoberfläche beobachten können. Ich glaube, daß solche Annahmen nicht nötig sind. Ein gasförmiger Kohlenwassertoff, ein Erdöl, beladet sich, wenn es wenige hundert Meter durch sedimentäre Schichten wandert, in merklicher Weise mit Emanation. Durch Jahrhunderte hindurch sprudeln die heilkräftigen Thermen, ohne daß ihre therapeutischen Eigenschaften sich in merklicher Weise ändern. Das ist nur denkbar, wenn ihnen für jeden Sekundliter Wasser, den sie liefern, viele Tausende von Kubikmetern, viele Millionen von Kilogramm von Gestein zu Gebote stehen, von denen sie ihre Wärme und ihren Mineralgehalt empfangen. Aus einem derartigen Reservoir kann ihre Emanation stammen, ohne daß es Eigenschaften hat, die wir an der Erdoberfläche nicht beobachten. Der Wärmehaushalt der Erde, wie wir denselben aus dem thermischen Gefälle nach dem Erdinnern errechnen können[45]), macht es durchaus unwahrscheinlich, daß in der Tiefe die Radioelemente häufiger sind wie an der Erdoberfläche.

(Eingegangen 28. März 1905.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

A. Righi, Di alcuni fenomeni osservati nell' aria ionizzata da corpi radioattivi. Cim. **8**, 282—291, 1904.

C. Carpini, Sulla dispersione elettrica nelle sorgenti termali di Acquasanta. Lincei Rend. **13**, 444—447, 1904; N. Cim. **9**, 64—68, 1905.

E. Bloch, Recherches sur la conductibilité électrique de l'air produite par le phosphore et sur les gaz récemment préparés. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1904.

E. Bloch, Recherches sur la conductibilité électrique de l'air produite par le phosphore et sur les gaz récemment préparés. Ann. chim. phys. **4**, 25—144, 1905.

E. Bloch, L'ionisation par le phosphore et par les actions chimiques. Journ. de Phys. **3**, 913—927, 1904.

P. Langevin et **M. Moulin,** Sur un enregistreur des ions de l'atmosphère. C. R. **140**, 305—307, 1905.

Ch. Nordmann, Enregistreur à écoulement liquide de l'ionisation atmosphérique. C. R. **140**, 430—433, 1905.

C. Barus, Note on the variation of the sizes of nuclei with the intensity of the ionization. Science (N. S.) **21**, 275—276, 1905.

W. v. Heygendorff, Über das Verteilungsgleichgewicht der Ionen. 32 S. Leipzig 1904.

A. Gunckell (zum Teil gemeinsam mit A. Uhrig), Nachweis der Entstehung von Ionen bei Bildung und Zerfall von Ozon, und aus einigen anderen Gasen. VIII u. 47 S. Diss. Marburg 1905.

F. Richarz, Über den Zusammenhang von elektrischer Leitfähigkeit und Ozongehalt der freien Atmosphäre. Sitzungsber. Ges. z. Bef. der Naturw., Marburg 1904.

F. Richarz, Bemerkung über das Entstehen von Ionen aus Ozon. Phys. Zeitschr. **6**, 1—2, 1905.

J. S. Townsend and **H. E. Hurst,** The genesis of ions by the motion of positive ions and a theory of the sparking potential. Phil. Mag. **8**, 738—752, 1904.

K. Klüpfel, Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Ann. d. Phys. **16**, 574—583, 1905.

O. W. Richardson, Note on the positive leak from hot platinum in air. Cambridge, Phil. S. Jan. **30**, 1905; Nat. **71**, 43, 1905.

J. A. Cunningham, The cathode fall from hot carbon. Phil. Mag. **9**, 193 bis 207, 1905.

F. R. Gorton, Neuer lichtelektrischer Versuch. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 42, 1905.

A. Filippini, Sopra il fenomeno di Hertz. N. Cim. **8**, 264—268, 1904.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

G. Moreau, Sur une nouvelle catégorie d'ions. C. R. **139**, 916—917, 1904.

P. Langevin, Sur les ions de l'atmosphère. Soc. Franç. de Phys. Nr. **219**, 3—7, 1904.

P. Langevin et **M. Moulin,** Sur un enregistreur des ions de l'atmosphère. C. R. **140**, 305—307, 1905.

P. Langevin, Sur les ions de l'atmosphère. C. R. **140**, 232—234, 1905.

H. Mache u. **E. v. Schweidler,** Über die spezifische Geschwindigkeit der Ionen in der freien Atmosphäre. Phys. Zeitschr. **6**, 71—73, 1905.

H. Greinacher, Über die Ursache des Voltaeffektes. 46 S. Berlin 1904.

P. Massoulier, Contribution à l'étude de l'ionisation dans les flammes. C. R. **140**, 234—236, 1905.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

P. Ewers, Die Spitzenentladung in ein- und zweiatomigen Gasen. Phys. Zeitschr. **6**, 133—138, 1905.

K. Przibram, Über die Büschelentladung. Wien. Anz. 381, 1904; Wien. Ber. **113**, 1491—1507, 1904.

K. Przibram, Über die disruptive Entladung in Flüssigkeiten. Wien. Anz. **113**, 1303—1316, 1904.

E. Riecke, Über Evakuation Geißlerscher Röhren durch den elektrischen Strom. Ann. d. Phys. **15**, 1003—1009, 1904.

E. Riecke, Untersuchungen über Entladungserscheinungen in Geißlerschen Röhren. II. Apparate und Meßinstrumente. Gött. Nachr. 1904.

E. Riecke, Untersuchungen über Entladungserscheinungen in Geißlerschen Röhren. Ann. d. Phys. **16**, 282—307, 1905.

E. Gehrcke, Über anodisches Glimmlicht. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 63 bis 70, 1905.

J. A. Cunningham, The cathode fall from hot carbon. Phil. Mag. **9**, 193 bis 207, 1905.

J. James, Die Abraham-Lemoinesche Methode zur Messung sehr kleiner Zeitintervalle und ihre Anwendung zur Bestimmung der Richtung und Geschwindigkeit der Entladung in Entladungsröhren. Ann. d. Phys. **15**, 954—987, 1904.

J. J. Borgmann, Jet-schaped electrical luminescence in exhausted gases. Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **36**, 239—248, 1904; Science Abstr. (A) **7**, 975, 1904.

J. Koch, Einige Untersuchungen über den elektrischen Funken, besonders über die physikalischen Bedingungen für sein Erlöschen. Ann. d. Phys. **15**, 865—905, 1904.

E. Goldstein, Über elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spektra. Phys. Zeitschr. **6**, 14—17, 1905.

R. S. Willows, Action of a magnetic field on the discharge through a gas. Phil. Mag. **9**, 370—378, 1905.

R. S. Willows and **J. Peck,** Action of radium on the electric spark. Phil. Mag. **9**, 378—384, 1905.

J. Precht, Versuche mit Radium. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 22—24, 1905.

M. Razeto, Di un presunto fenomeno d'elettrolisi nelle scariche a pressione atmosferica. Cim. **9**, 23—31, 1905.

J. S. Townsend, A theory of the variation of the potential required to maintain a current in a gas. Phil. Mag. **9**, 289—299, 1905.

J. Townsend and **H. E. Hurst,** The genesis of ions by the motion of positive ions and a theory of the sparking potential. Phil. Mag. **8**, 738 bis 752, 1904.

K. Klüpfel, Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Ann. d. Phys. **16**, 574—583, 1905.

M. v. Recklinghausen, Die Quecksilberlampe und sonstige Quecksilbervakuumapparate. Elektrot. Zeitschr. **25**, 1102—1107, 1904.

C. D. Child, The arc in a magnetic field. Phys. Rev. **20**, 100—112, 1905.

W. Voege, Die Schlagweite in gasförmigen, flüssigen und festen Körpern. Elektrot. Zeitschr. **25**, 1033—1035, 1904.

W. Voege u. **B. Walter,** Über den Einfluß der Unterteilung einer Funkenstrecke und der Kapazität auf Funkenentladungen. Elektrot. Zeitschr. **26**, 131, 1905.

G. Benischke, Über den Einfluß der Unterteilung einer Funkenstrecke und der Kapazität auf Funkenentladung. Elektrot. Zeitschr. **26**, 7—10, 1905.

R. Schröder, Das elektrische Durchschlagsgesetz für atmosphärische Luft. Elektrot. Zeitschr. **26**, 19—20, 1905.

B. Walter u. **W. Voege,** Über die Beziehung zwischen Schlagweite und Spannung. Elektrot. Zeitschr. **26**, 243, 1905.

E. Bouty, Cohésion diélectrique des mélanges. Bull. Séances Soc. Franç. de Phys. 134-170, 1904.

D. C. Steinberg, On „thermoelectric" discharges. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 273—275, 1904; Science Abstr. (A) **8**, 121—122, 1905.

4. Elektrische Strahlen.

P. Villard, Sur les rayons cathodiques. Soc. Franç. de Phys. Nr. 224, 7, 1905.

P. Villard, Sur les rayons cathodiques et les lois de l'électromagnétisme. C. R. **139**, 1200—1202, 1904.

E. Rogovsky, Sur les rayons cathodiques émis par l'anode. C. R. **140**, 575 bis 576, 1905.

J. A. Mc Clelland, Secondary radiation. Nat. **71**, 390, 1905.

J. A. Mc Clelland, On secondary radiation. Phil. Mag. **9**, 230—243, 1905.

A. S. Eve, On the secondary radiation caused by the β- and γ-rays of radium. Phil. Mag. **8**, 669—685, 1904.

J. J. Thomson, Charge on the α-particles of polonium and radium. Nat. **71**, 438, 1905.

J. J. Thomson, On the positive electrification of α-rays, and the emission of slowly mowing cathode rays by radio-active substances. Proc. Cambr. Soc. **13**, 49—54, 1904.

W. H. Bragg, On the absorption of α-rays, and on the classification of the α-rays from radium. Phil. Mag. **8**, 719—725, 1904.

E. Rutherford, Charge carried by the α rays from radium. Nat. **71**, 413 bis 414, 1905.

F. Soddy, Charge on the α-particles of polonium and radium. Nat. **71**, 438 bis 439, 1905.

5. Die Ionen in Metallen.

H. Pécheux, Sur la thermo-électricité des alliages d'aluminium. C. R. **139**, 1202—1204, 1904.

H. A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. Proc. Amsterd. **7**, 438—459, 1904.

E. H. Hall, A tentative theory of thermo-electric action. Am. Ass. for adv. of sc. Philadelphia, Dec. 1904. Science **21**, 81—90, 1905.

B. Meilink, Die Änderung des galvanischen Widerstandes reiner Metalle mit der Temperatur. Diss. Amsterdam 1904, 106 S.

A. Bernini, Über den Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Lithiums. Phys. Zeitschr. **6**, 74—78, 1905; N. Cim. **8**, 269 bis 278, 1904.

C. B. Thwing, Contribution to the theory of thermoelectromotive force. Phys. Rev. **20**, 124—125, 1905.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

W. Nernst, Elektrochemische Maßeinheiten. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 546—547, 1904.

Ch. Marie, Rapport préliminaire présenté à la commission nommée au V. Congrès de chimie appliquée de 1900 pour édutier les désignations unitaires fondamentales en électrochimie. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 547—551, 1904.

L. Kahlenberg, Recent investigations bearing on the theory of electrolytic dissociation. Phil. Mag. **9**, 214—229, 1905.

J. Walker, Theory of amphoteric electrolytes. Part. II. Proc. Roy. Soc. **74**, 271—280, 1904.

T. W. Richards, Relation of the hypothesis of compressible atomes to electro-chemistry. Electr. Engin. **34**, 528—529, 1904; Science Abstr. (A) **8**, 62—63, 1905.

F. H. Getman, A model illustrating Hittorfs theory of the migration velocities of ions. Science (N. S.) **21**, 153—155, 1905.

L. Addicks, Measurement of electrolytic conductivity. Elektrochem. Ind. **2**, 306—307, 1904.

J. Kowalski et **B. Zdanowski,** Nouvelle méthode pour la mesure des résistances électrolytiques liquides et plusieurs de ses applications. Krak. Anz. **1903**, 793—794; Rozpr. Akad. (A) **43**, 577—594, 1903.

S. Malfitano, Sur la conductibilité électrique des solutions colloidales. C. R. **139**, 1221—1223, 1904.

A. E. Garrett and **R. S. Willows,** Chemical dissociation and electrical conductivity. Proc. Phys. Soc. London **19**, 325—343, 1904.

H. M. Goodwin and **R. Haskell,** The electrical conductivity of very dilute hydrochloric and nitric acid solutions. Phys. Rev. **19**, 369-386, 1904.

E. L. Nichols and **Ernest Merritt,** Studies of luminescence. IV. The influence of light upon the absorption and electrical conductivity of fluorescent solutions. Phys. Rev. **19**, 396—421, 1904.

W. R. Bousfield and **Th. M. Lowry,** The electrical conductivity and other properties of sodium hydroxide in aqueous solution, as elucidating the mechanism of conduction. Proc. Roy. Soc. **74**, 280—283, 1904. Phil. Trans. (A) **204**, 253—322, 1904.

Ch. Nordmann, Mesure de la conductibilité des diélectriques au moyen des gaz ionisés. C. R. **140**, 38—39, 1905.

F. M. Perkin, Practical methods of electro-chemistry. London, Longmans, 1905.

H. C. Jones and **Ch. G. Carroll,** A study of the conductivities of certain electrolytes in water, methyl and ethyl alcohols and mixtures of these solvents, relation between conductivity and viscosity. Amer. Chem. Journ. **32**, 521—583, 1904.

B. D. Steele, The halogen hydrides as conducting solvents. Part III. The transport numbers. Preliminary notice. Proc. Roy. Soc. **74**, 320, 1904.

B. D. Steele, D. M'Intosh and **E. H. Archibald,** The halogen hydrides as conducting solvents. Part IV. Preliminary notice. Proc. Roy. Soc. **74**, 321—322, 1904.

K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. III u. 66 S. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge. Stuttgart, F. Enke, 1904.

R. Abegg, Apparat zur Messung und Demonstration von Ionenbeweglichkeiten. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 25—27, 1905.

F. Aletter, Die Ionenkonzentrationen ternärer Elektrolyte. Diss. Rostock, 1904.

G. Kümmell, Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 102, 1905.

C. Dempwolff, Über die Wanderung der Ionen im Methylalkohol als Lösungsmittel. Diss. Rostock, 1903.

O. F. Tower, Nombres de transport de l'acide sulfurique. Journ. chim. phys. **3**, 1—37, 1905.

G. Gallo, Equivalente elettrochimico del Tellurio. Lincei Rend. **14**, 23 bis 28, 104—109, 1905.

G. van Dijk, Determination de l'équivalent électro-chimique de l'argent. Arch. Néerl. **9**, 442—525, 1904.

G. Rosset, Le phénomène de l'électrolyse. Formules des résistances électrolytique et électrique. Eclair. électr. **42**, 81—89; 128—138, 165—174, 1905.

R. Heilbrunn, Über den sogenannten Hall-Effekt in Elektrolyten. Ann. d. Phys. **15**, 988—1002, 1904.

A. Nodon, Recherches expérimentales sur les clapets électrolytiques. Ann. de Toulouse **6**, 145—165, 1904.

K. Klüpfel, Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen. Ann. d. Phys. **16**, 574—583, 1905.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. J. Brislee, The potential of the hydrogen-oxygen cell. Faraday Society, Nov. 23, 1904; Chem. News **90**, 293, 1904.

G. Carrara and **A. Bringhenti,** Hydrogen peroxide ions and their discharge potential. Gazz. chim. ital. **33**, 362—371, 1905.

C. Liebenow, Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 944, 1904.

G. Carrara e **L. D'Agostini,** Sulle forze elettromotrici fra alcuni metalli e soluzioni dei loro sali in acqua e alcool metilico. Ann. soc. chim. di Milano **11**, 1904.

J. Tafel, Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung. Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 641—712, 1905.

M. U. Schoop, Contribution a la théorie de l'accumulateur Jungner-Edison. Éclair. électr. **42**, 201—209, 1905.

H. J. S. Sand, The measurement of the potential of the electrodes in stationary liquids. The determination of changes of concentration at the cathode during electrolysis. Phil. Mag. **9**, 20—41, 1905.

F. Boericke, Über das elektromotorische Verhalten des Broms und das Anodenpotential bei der Elektrolyse neutraler Bromkalilösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 57—88, 1905.

R. Luther u. **F. J. Brislee,** Die anodische Zersetzungsspannungskurve von Salzsäure an Platinelektroden. Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn E. Bose. Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 595—601, 1905.

A. Denizot, Contribution à la théorie des élements galvaniques réversibles. Wied. mat. **8**, 47—58, 1904.

W. D. Bancroft, Hydrochloric acid concentration cells. Amer. Chem. Soc.

and Section C of the Amer. Ass. for the Adv. of Sc. Science (N. S.) **21**, 255, 1905.

M. Wildermann, Preliminary communication on galvanic cells produced by the action of light. Roy. Soc. London, Nov. 24, 1904; Nat. **71**, 333, 1905.

C. Christiansen, Über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz. Ann. d. Phys. **16**, 382—397, 1905.

J. Perrin, Mecanisme de l'électrisation de contact et solutions colloidales (suite et fin). Journ. chim. phys. **2**, 601—650, 1904; **3**, 50—110, 1905.

J. Billitzer, Nachtrag zu meiner Abhandlung: Versuche mit Tropfelektroden usw. Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 709—710, 1904.

J. Billitzer, Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. Dritte Mitteilung. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 167—192, 1905.

G. Bredig, Die Prinzipien der elektrischen Endosmose und damit zusammenhängende Erscheinungen des kolloidalen Zustandes. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 643—652, 1904.

A. Guye, Théorie élémentaire des électrolyseurs à diaphragmes. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 699—701, 1904.

A. Tardy, Étude rationnelle sur le fonctionnement des diaphragmes en electrolyse. Diss. Genf, 1904.

W. D. Bancroft, Experiments with metallic diaphragms. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 707—710, 1904.

H. Danneel, Die quantitative Fällung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 675—687, 1904.

F. M. Perkin and **W. C. Prebble,** Electrolytic analysis of cobalt and nickel. Chem. News 307—310, 1904.

H. Greinacher, Über die Ursache des Voltaeffektes. 46 S. Berlin 1904.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. H. Bucherer, Mathematische Einführung in die Elektronentheorie. Teubner, Leipzig 1904, 148 S.

A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie. II. Grundlagen für eine allgemeine Dynamik des Elektrons. Gött. Nachr. **1904**, 363—439.

A. Sommerfeld, Simplified deduction of the field and the forces of an electron moving in any given way. Proc. Amsterdam **7**, 346—367, 1904.

E. Cohn, Zur Elektrodynamik bewegter Systeme. II. Berl. Ber. **1904**, 1404 bis 1416.

R. H. Weber, Die Gleichungen der Elektrodynamik für bewegte Medien, abgeleitet aus einer Erweiterung des Faradayschen Gesetzes. Verh. Nat.-Med. Ver. Heidelberg **8**, 208—219, 1904.

R. Gans, Zur Elektrodynamik in bewegten Medien. Ann. d. Phys. **16**, 516 bis 534, 1905.

M. Abraham, Sopra un' applicazione del metodo di Riemann alla inte-

grazione delle equazioni differenziali della teoria degli elettroni. Linc. Rend. **14**, 7—10, 1905.

S. H. Burbury, On the theory of electric inertia. Phil. Mag. **9**, 243 bis 250, 1905.

V. Fischer, Eine Bemerkung über Gravitations- und elektrische Masse. Phys. Zeitschr. **6**, 106—107, 1905.

W. Sutherland, The electric origin of gravitation and terrestrial magnetism. Phil. Mag. **8**, 685—692, 1904.

P. de Heen, Note sur la signification de l'expérience de Rowland. Bull. de Belg. **1904**, 1155—1157.

P. Langevin, Sur l'origine des radiations et l'inertie électromagnétique. Journ. de phys. **4**, 165—183, 1905.

O. Heaviside, The pressure of radiation. Nat. **71**, 439—440, 1905.

J. H. Poynting, Radiation pressure. Nat. **71**, 200—201, 1904.

J. H. Poynting, Note on the tangential stress due to light incident obliquely on an absorbing surface. Phil. Mag. **9**, 169—171, 1905.

F. Hasenöhrl, Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern. Berichtigung. Ann. d. Phys. **16**, 589—592, 1905.

R. Hargreaves, Radiation and electromagnetic theory. Phil. Mag. **9**, 313 bis 350, 1905.

J. J. Thomson, On the vibrations of atoms containing 4, 5, 6, 7 and 8 corpuscles and on the effect of a magnetic field on such vibrations. Proc. Cambr. Soc. **13**, 39—48, 1904.

A. Garbasso, Le scariche oscillanti nei sistemi di conduttori complessi e la teoria elettromagnetica dell' analisi spettrale. N. Cim. **9**, 31—53, 1905.

E. W. Morley and **D. C. Miller,** Report of an experiment to detect change of dimension of matter produced by its drift through the ether. Science **21**, 339, 1905.

A. A. Michelson, Relative motion of earth and aether. Phil. Mag. **8**, 716 719, 1904.

A. Schweitzer, Über die experimentelle Entscheidung der Frage, ob sich der Lichtäther mit der Erde bewegt oder nicht. Phys. Zeitschr. **5**, 809 bis 811, 1904.

E. W. Morley and **D. C. Miller,** Extract from a letter dated Cleveland, Ohio, August 5, 1904, to Lord Kelvin. Phil. Mag. **8**, 753—754, 1904.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

W. Crémieu et **L. Maclès,** Recherches sur les diélectriques solides. C. R. **139**, 969—972, 1904.

W. Voigt, Wirkung elektrischer Schwingungen in optisch-aktiven Körpern. Gött. Nachr. **1904**, 467—479.

O. M. Corbino, Über die dielektrische Viskosität der Dielektrika. Phys. Zeitschr. **6**, 138—142, 1905.

Ch. Fortin, Tension superficielle d'un diélectrique dans le champ électrique. C. R. **140**, 576—578, 1905.

Ch. E. Guye et **P. Denso,** Sur la chaleur dégagée dans la paraffine soumise

à l'action d'un champ électrostatique tournant de fréquence élevée. C. R. **140**, 433—434, 1905.

G. W. Elmén, Über elektrische Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff bei niedrigem Potential. Ann. d. Phys. **26**, 350—352, 1905; Phys. Rev. **20**, 54—61, 1905.

P. Langevin, Sur la théorie du magnétisme. C. R. **139**, 1204—1207, 1904.

R. Gans u. **R. H. Weber,** Zur Frage: Was bleibt in einem permanenten Magneten konstant? Ann. d. Phys. **16**, 172—177, 1905.

R. H. Weber, Experimentaluntersuchungen zur Frage: Was bleibt in einem permanenten Magneten konstant? Ann. d. Phys. **16**, 178—187, 1905.

G. F. C. Searle, Studies in magnetic testing. Electrician **54**, 313—316, 359—361, 397—399, 1904.

W. M. Thornton, The magnetization of iron in bulk. Proc. Phys. Soc. London **19**, 343—361, 1904.

S. Valentiner, Bemerkung über Hoppes Vortrag: „Zur Konstitution der Magnete". Phys. Zeitschr. **6**, 10—12, 1905.

S. J. Barnett, Energiedichte, Spannung und Druck im Magnetfelde. Phys. Zeitschr. **6**, 8—10, 1905.

O. M. Corbino, Über die Magnetisierung des Eisens bei hohen Frequenzen. Phys. Zeitschr. **6**, 174—177, 1905.

H. Nathusius, Magnetische Eigenschaften des Gußeisens. Stahl u. Eisen **25**, 99—105, 1905.

E. Gumlich, Versuche mit Heußlerschen Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen. Ann. d. Phys. **16**, 535—550, 1905.

G. Meslin, Sur le coefficient d'aimantation du bismuth et sur quelques points de repère dans l'échelle diamagnétique. C. R. **140**, 421—502, 1905.

G. Meslin, Sur les coefficients d'aimantation spécifique des liquides. C. R. **140**, 237—239, 1905.

A. Bernini, Über die Magnetisierung einiger Alkalimetalle. Phys. Zeitschr. **6**, 109—111, 1905.

Ch. E. Guye et **A. Schidlof,** L'hystérésis magnétique aux fréquences élevées dans le fer, le nickel et les aciers au nickel. Arch. sc. phys. et nat. **18**, 576—593, 1904; **19**, 60—79, 159—187, 1905.

Ch. E. Guye et **A. Schidlof,** Hystérésis magnétique aux fréquences élevées dans le nickel et les aciers au nickel. C. R. **140**, 369—370, 1905.

T. R. Lyle, Investigation of the variation of magnetic hysteresis with frequency. Phil. Mag. **9**, 102—124, 1905.

K. Honda u. **S. Shimizu,** Über die Magnetisierung und die magnetische Längenänderung in ferromagnetischen Metallen und Legierungen bei Temperaturen zwischen —186° und 1200° C. Phys. Zeitschr. **5**, 816 bis 819, 1904.

K. Honda u. **S. Shimizu,** Über den Villarischen kritischen Punkt beim Nickel. Ann. d. Phys. **15**, 855—859, 1904.

Shizuwo Sano, Bemerkung zu den Arbeiten von F. Kolácek, A. Heydweiller und R. Gans über Magnetostriktion. Phys. Zeitschr. **5**, 812 bis 816, 1904.

F. Koláček, Magnetostriktion. (Bemerkung zur Abhandlung des Herrn Shizuwo Sano.) Phys. Zeitschr. **6**, 143—147, 1905.

A. Heydweiller, Magnetostriktion. (Entgegnung an Herrn Shizuwo Sano.) Phys. Zeitschr. **6**, 44, 1905.

C. Carpini, Über die Widerstandsänderung des Wismuts durch kleine magnetische Kräfte. Phys. Zeitschr. **5**, 819—822, 1904.

G. Schmaltz, Über den Einfluß der Magnetisierung auf die thermische Leitfähigkeit des Nickels. Ann. d. Phys. **16**, 398—405, 1905.

W. E. Williams, On the magnetic change of resistance in iron, nickel and nickel-steel at various temperatures. Phil. Mag. **9**, 77—85, 1905.

H. Zahn, Über die transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in verschiedenen Metallen. Ann. d. Phys. **16**, 148 bis 154, 1905.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

O. Lummer, Die Gesetze der schwarzen Strahlung und ihre Verwendung. (Schluß.) Arch. d. Math. u. Phys. **8**, 227—234, 1904.

R. Lucas, Bemerkungen zu dem Gesetz der Helligkeitszunahme eines glühenden Körpers mit der Temperatur. Phys. Zeitschr. **6**, 19—20, 1905.

A. Americo, Nuove ricerche sulla legge di Draper. N. Cim. **8**, 313—343, 1904.

G. B. Dyke, On the practical determination of the mean spherical candle-power of incandescent and arc lamps. Phil. Mag. **9**, 136—147, 1905.

W. Wedding, Über den Wirkungsgrad und die praktische Bedeutung der gebräuchlichsten Lichtquellen. Journ. f. Gasbel. **48**, 1—5, 1905.

Ch. Féry, Nouvel étalon à acétylène. Bull. des séances Soc. Franç. de Phys. 202—205, 1904.

E. L. Nichols, Standards of light. Electr. Rev. **45**, 655—660, 1904; Science Abstr. (A) **8**, 28, 1905.

E. L. Nichols, The distribution of energy in the visible spectrum. Science (N. S.) **21**, 340, 1905.

L. Holborn u. **F. Henning,** Über die Lichtemission und den Schmelzpunkt einiger Metalle. Berl. Ber. **1905**, 311—317.

B. E. Moore, Spectrophotometric study of solutions of copper and cobalt. Phys. Rev. **19**, 456—457, 1904.

W. N. Hartley, The spectrum generally attributed to „Chlorophyll“ and its relation to the spectrum of living green tissues. Journ. Chem. Soc. **85**, 1607—1617, 1904.

M. Laue, Über die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien. Gött. Nachr. **1904**, 480—494.

J. Boussinesq, Sur l'existence d'un ellipsoide d'absorption dans tout cristal translucide, même sans plan de symmétrie ni axe principal. C. R. **140**, 401—405, 1905.

C. Cuthbertson, The refractive indices of the elements. Proc. Roy. Soc. **74**, 283—284, 1904.

P. Kaemmerer, Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an inaktiven durchsichtigen Kristallplatten. 102 S. Diss. Göttingen, 1904.

K. Zimányi, Über die Lichtbrechung des Fluoropatits von Pisek. Zeitschr. f. Krist. **40**, 281—283, 1905.

J. Larmor, On the dynamical signifiance of Kundts law of selective dispersion, in connexion with the transmission of the energy of trains of dispersive waves. Proc. Cambr. Phil. Soc. **18**, 21—24, 1904.

P. Pantanelli, Peso specifico e indice di refrazione del quarzo fuso. Proc. verb. Soc. Tosc. Science Nat. Pisa **14**, 67—68, 1904.

O. Schönrock, Über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur und der Wellenlänge. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **3**, 100—104, 1904.

T. Gnesoto et **G. Crestani,** Sul potere rotatorio specifico della nicotina sciolta in miscugli di acqua e di alcool etilico. N. Cim. **8**, 365—381, 1904.

J. A. Milroy, Über den Einfluß inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glukose. Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 443—464, 1904.

H. Dufet, Recherches expérimentales sur l'existence de la polarisation rotatoire dans les cristaux biaxes. Bull. des séances Soc. Franç. de Phys. 170—179, 1904.

P. Walden, Über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper. Chem. Ber. **38**, 345—409, 1905. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 957—958, 1904.

J. Minguin, Dissociation des sels de strychnine décelée par leur pouvoir rotatoire dans les séries homologues. Influence de la double liaison. C. R. **140**, 243—245, 1905.

T. S. Patterson and **F. Taylor,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. VII. Solutionvolume and rotation of menthol and menthyl tartrates. Chem. Soc. London, Jan. 18, 1905. Chem. News **91**, 57, 1905.

Miss M. B. Thomas and **H. O. Jones,** Some optically active nitrogen compounds. Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 33—34, 1904.

O. Weber, Über die Einwirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehungsvermögen von Dextrose und Lävulose. 87 S. Rostock 1904.

C. Kraft et **C. Zakrzewski,** Une méthode pour déterminer les directions principales et les constantes optiques dans le cas de la biréfringence combinée avec le pouvoir rotatoire. Krak. Anz. **1904**, 508—533.

F. Kaempf, Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallspiegeln durch Zug. 38 S. Diss. Leipzig 1904.

S. Nakamura, Über die Dispersion der optischen Symmetrieachse im durchsichtigen inaktiven monoklinischen Kristall. Phys. Zeitschr. **6**, 172 bis 174, 1905.

L. Natanson, Sur une particularité de la double réfraction accidentelle dans les liquides. Journ. de phys. **4**, 183—190, 1905.

11. Luminiszenz fester und flüssiger Körper.

P. Lenard u. **V. Klatt,** Über die Erdalkaliphosphore. Ann. d. Phys. **15,** 633—672, 1904.

E. Goldstein, Untersuchung der Phosphoreszenz anorganischer Präparate. Verh. D. Phys. Ges. **7,** 16—19, 1905.

H. Molisch, Über das Leuchten von Hühnereiern und Kartoffeln. Wien. Anz. 44—45, 1905.

L. Tschugaeff, Über Triboluminescenz. II. Mitteilung. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36,** 1245—1253, 1904; Zentralbl. **1905,** 1, 422.

M. Seddig, Phosphoreszierendes Zinksulfid (Sidotblende). Naturw. Rundsch. **20,** 104, 1905.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** The luminescence of sidot blende. Phys. Rev. **20,** 120—122, 1905.

P. de Heen, Le phénomène de la phosphorescence et la genèse de la matière. Bull. de Belg. 1904, 1149—1155.

E. Jungfleisch, Sur la phosphorescence du phosphore. C. R. **140,** 444 bis 447, 1905.

G. Wesenberg, Einiges über Leuchtbakterien und über Photographie im Bakterienlicht. Prometheus **16,** 66—70, 1904.

F. P. Le Roux, De l'action des très basses températures sur la phosphorescence de certains sulfures. C. R. **140,** 84—85, 1905.

E. P. Le Roux, De l'action des très basses temperatures sur la phosphorescence de certains sulfures. Rappel d'un Mémoire de MM. A. et L. Lumière. C. R. **140,** 239—241, 1905.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies of luminescence. IV. The influence of light upon the Absorption and electrical conductivity of fluorescent solutions. Phys. Rev. **19,** 396—421, 1904.

H. Kauffmann u. **A. Beißwenger,** Lösungsmittel und Fluorescenz. Zeitschr. f. phys. Chem. **50,** 350—354, 1904.

H. Kauffmann u. **A. Beißwenger,** Zu Kehrmanns Deutung des Fluorescenzwechsels. Chem. Ber. **38,** 793—794, 1905.

C. Camichel, Sur la fluorescence. C. R. **140,** 139—141, 1905.

H. W. Morse, New phenomena of fluorescence. Phys. Rev. **20,** 122, 1905.

J. J. T. Chabot, Eine neue Radiation oder eine neue Emanation. III. Phys. Zeitschr. **6,** 37—38, 1905.

A. Pochettino, Sulla catodoluminescenza dei cristalli. N. Cim. **8,** 438 bis 445, 1904.

C. S. St. Webster, Luminiskop zur Vergleichung von Stoffen, die unter der Einwirkung von Radiumstrahlen stehen. Journ. Soc. Chem. Ind. **23,** 1185—1186, 1904.

R. Blondlot, Nouvelles expériences sur l'enregistrement photographique de l'action que les rayons *N* exercent sur une petite étincelle électrique. C. R. **139,** 843—846, 1904.

G. Weiß et **L. Bull,** Sur l'enregistrement des rayons *N* par la photographie. C. R. **139,** 1028—1029, 1904.

H. Bordier, Expériences permettant de déceler les rayons *N*. C. R. **139,** 972—974, 1904.

M. Chanoz et **M. Perrigot,** A propos d'une prétendue demonstration de l'existence des rayons *N* par la photographie d'écrans au sulfure de calcium insolé. C. R. **140,** 86–87, 1905.
J. B. Burke, The Blondlot *N*-rays once more. Electrician **54,** 323 bis 324, 1904.
E. Gehrcke, Zur Deutung der Versuche mit *N*-Strahlen. Phys. Zeitschr. **6,** 7–8, 1905.
A. Broca, Concerning the *N*-rays. Arch. d'Él. méd. **12,** 723–740, 1904.
O. Rosenbach, Zur Kritik des Problems der *N*-Strahlen. Phys. Zeitschr. **6,** 164–166, 1904.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. Kayser, New standards of wave-length. Astrophys. Journ. **20,** 327–330, 1904.
L. E. Jewell, The revision of Rowland's system of standard wave-lengths. Astrophys. Journ. **21,** 23–34, 1905.
H. Crew, Remarks on standard wave-lengths. Astrophys. Journ. **20,** 313 bis 317, 1904.
A. Pérot et **Ch. Fabry,** Rapport sur la nécessité d'établir un nouveau système de longueurs d'onde étalons. Astrophys. Journ. **20,** 318–326, 1904.
A. Garbasso, Le scariche oscillanti nei sistemi dei conduttori complessi e la teoria elettromagnetica dell' analisi spettrale. N. Cim. **9,** 31–53, 1905.
J J. Thomson, On the vibrations of atoms containing 4, 5, 6, 7 and 8 corpuscles and on the effect of a magnetic field on such vibrations. Proc. Cambr. Soc. **13,** 39–48, 1904.
A. Hagenbach u. **H. Konen,** Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente nach photographischen Aufnahmen mit erläuterndem Text. VII u. 72 S. mit 28 Tafeln. Jena, Gustav Fischer, 1905.
J. Stark, Über zwei Linienspektra des Quecksilbers. Ann. d. Phys. **16,** 490–515, 1905.
E. Goldstein, Über elektrische Entladungserscheinungen und ihre Spektra. Phys. Zeitschr. **6,** 14–17, 1905.
E. Gehrcke, Über den Einfluß elektrischer Schwingungen auf die Breite der feinsten Spektrallinien. Verh. D. Phys. Ges. **6,** 344–348, 1904.
Ch. De Watteville, On flame spectra. Phil. Trans. (A) **204,** 139–168, 1904.
Ch. De Watteville, Spectres de flammes. Variation spectrales d'ordre thermique. Thèse. Evreux, Charles Herissey, 1904.
J. Trowbridge, Spectra of gas at high temperatures. Electr. Rev. **45,** 560 bis 562, 1904. (Science Abstr. (A) **8,** 28, 1905.
H. Lehmann, Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektra der Elemente. Phys. Zeitschr. **5,** 823, 1904.
W. W. Coblentz, Infra-red emission spectra of metals. Phys. Rev. **20,** 122 bis 124, 1905.
F. A. A. Saunders, New series in the arc spectra of magnesium, zinc and cadmium. Phys. Rev. **20,** 117–118, 1905.

A. Fowler, Note on additional triplets in the arc spectrum of strontium. Astrophys. Journ. **21,** 81—82, 1905.

A. S. King, Über Emissionsspektra von Metallen im elektrischen Ofen. Ann. d. Phys. **16,** 360—381, 1905.

C. Fritsch, Das Bogenspektrum des Mangans. 34 S. Habilitationsschrift. Darmstadt 1904.

B. Hasselberg, Untersuchungen über die Spektra der Metalle im elektrischen Flammenbogen. VII. Spektrum des Wolframs. Svenska Vet.-Akad. Handl. **38,** Nr. 5, 47 S., 1904.

N. Lockyer and **F. E. Barcandall,** On the group IV lines of silicium. Proc. Roy. Soc. **74,** 296—298, 1904.

W. Lansrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers in der Knallgasflamme. 35 S. Diss. Bonn. 1904.

J. Barnes, Über das Spektrum des Magnesiums. Phys. Zeitschr. **6,** 148 bis 151, 1904.

J. Barnes, On the spectrum of magnesium. Astrophys. Journ. **21,** 74—80, 1905.

L. Puccianti, Spettri di incandescenza dell' jodio e del bromo. Lincei Rend. **14,** 84—89, 1905.

Ch. Fabry, Sur les spectres des fluorures alcalino-terreux dans l'arc électrique. C. R. **140,** 578—581, 1905.

H. Deslandres, Groupe de bandes négatives de l'air avec une forte dispersion. Variations du spectre avec la pression. C. R. **139,** 1174—1180, 1904.

W. Crookes, On the ultra-violet spectrum of gadolinium. Proc. Roy. Soc. **74,** 420—422, 1905.

H. Waterstradt, Über ultraviolette Strahlung. Diss. Rostock 1904.

T. Lyman, Gas spectra in the region of extremely short wave-lengths. Phys. Rev. **20,** 120, 1905.

H. Morris-Airey, On the determination of wave-lengths in the extreme ultra-violet portion of the spectrum. Mem. Manchester Soc. **49,** Nr. III, 9 S., 1905.

L. Puccianti, Sulla fluorescenza del vapore di sodio. N. Cim. **8,** 427—437, 1904. Lincei Rend. **13,** 433—440, 1904.

C. Schaefer, Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure in seiner Abhängigkeit vom Druck. Ann. d. Phys. **16,** 93—105, 1905.

E. Meyer, Über die Durchlässigkeit des Argons für ultraviolette Strahlung. Verh. D. Phys. Ges. **6,** 362—364, 1904.

L. Puccianti, Interferentielle Methode zum Studium der anomalen Dispersion der Dämpfe. Memorie della società degli spettropisti italiani **33,** 133—138, 1904.

P. Zeeman, Double refraction near the components of absorption lines magnetically split into several components, according to experiments made by Mr. J. Geest. Proc. Amsterdam **7,** 435—438, 1904.

J. Geest, Über die Doppelbrechung von Natriumdampf im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **6,** 166—172, 1905.

13. Röntgenstrahlen.

Röntgenologisches Hilfsbuch. Eine Sammlung von Aufsätzen über die Grundlagen und die wichtigsten Hilfsmethoden des Röntgenverfahrens. Mit einem Anhang über Radioaktivität. Gesammelte Aufsätze von Friedrich Dessauer. 1. VII und 136 S. Würzburg, A. Stubers Verlag (C. Kabitzsch), 1905.

J. Rosenthal, Über die Erzeugung intensiver Röntgenstrahlen für therapeutische Zwecke. Münch. med. Wochenschr. 1904, Nr. 47.

A. S. Eve, On the secondary radiation caused by the β- and γ-rays of radium. Phil. Mag. **8**, 669—685, 1904.

J. J. Thomson, On the non-electrification of γ-rays. Cambridge Phil. Soc. Jan. 30, 1905; Nature **71**, 430, 1905.

Ch. G. Barkla, Secondary Röntgen-radiation. Nature **71**, 440, 1905.

W. F. Barrett, On a method of protecting the hands of the operator from x-ray burns. Roy. Dublin Soc., Nov. **15**, 1904; Nature **71**, 167, 1904.

E. Loison, Les rayons de Röntgen, appareils de production; applications chirurgicales. IV u. 679 S. Paris, libr. Doin, 1905.

F. de Courmelles, Action atrophique glandulaire des rayons X. C. R. **140**, 606—607, 1905.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

Bericht des Internat. Atomgewichts-Ausschusses. Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 602—607, 1905. Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 1—7, 1905.

W. Ostwald, Bemerkung zu dem vorstehenden Bericht. Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 608, 1905.

F. W. Clarke, T. E. Thorpe, R. Seubert, H. Moissan, Rapport du comité international des poids atomiques. Bull. soc. chim. **33**, I—V, 1905; Chem. Ber. **38**, 7—13, 1905.

F. W. Clarke, Report of the international committee on atomic weights. Chem. News **91**, 43—45, 1905.

H. Landolt, W. Ostwald, O. Wallach, Sechster Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte. Chem. Ber. **38**, 13—22, 1905.

H. Erdmann, Berichtigung zum „Sechsten Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte“. Chem. Ber. 978—979, 1905.

Ph. A. Guye, La revision du poids atomique de l'azote. Arch. sc. phys. et nat. **18**, 602—603, 1904.

P. Köthner u. E. Steuer, Über das Atomgewicht des Jods. Lieb. Ann. **337**, 123—169, 362—369, 1904.

G. P. Baxter, Revision des Atomgewichtes von Jod. Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 14—33, 1905; Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1577—1595, 1904.

G. Urbain, Sur la purification de la gadoline et sur le poids atomique du gadolinium. C. R. **140**, 583—585, 1905.

Th. W. Richards and **R. C. Wells**, The atomic weights of sodium and chlorine. Science **21**, 253, 1905.

H. B. Dixon, A direct determination of the atomic weight of chlorine by burning a known weight of hydrogen in a known weight of chlorine. Manchester Lit. and Phil. Soc. Febr. 7, 1905.

G. P. Baxter u. **M. A. Hines**, Revision des Atomgewichtes von Kadmium. Vorl. Mitteilung: Die Analyse von Kadmiumchlorid. Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 158—167, 1905.

E. Kohn-Arbest, Sur le poids atomique de l'aluminium. Bull. soc. chim. **33**, 121—127, 1905.

W. Becker u. **J. Meyer**, Das Atomgewicht des Siliziums. Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 251—266, 1905.

J. Mayer, Zur Berechnung der Atomgewichte. Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 242—250, 1905.

A. Werner, Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems. Chem. Ber. **38**, 914—921, 1905.

H. Baviř, Weitere Bemerkungen über die Verhältnisse zwischen dem Atomgewicht und der Dichte bei einigen Elementen. Ber. Böhm. Ges. Wiss. 1904, 20 S.

L. Henry, Les lois des poids en chimie et la théorie atomique. Bull. de Belg. 1904, 975—983.

R. Abegg, Einige Bemerkungen zur Valenztheorie. Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 116—121, 1905.

R. Abegg u. **F. W. Hinrichsen**, Zum Valenzbegriff. Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 122—124, 1905.

J. E. Mills, Note on the law of Dulong and Petit. Science **21**, 109, 1905.

Ch. E. Guye, Les hypothèses modernes sur la constitution électrique de la matière. Rayons cathodiques et corps radioactifs. Journ. chim. phys. **2**, 549—572, 1904.

A. E. Outerbridge, The molecule, the atom and the new theory of matter. Journ. Frankl. Inst. **158**, 411—420, 1904.

15. Katalyse.

P. Sabatier, L'hydrogénation par catalyse. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 663—665, 1904.

G. Bredig u. **E. Wilke**, Periodische Kontaktkatalyse. II. Verh. Nat. med. Ver. Heidelberg **8**, 165—181, 1904.

H. J. S. Sand, The role of diffusion during catalysis by colloidal metals and similar substances. Proc. Roy. Soc. **74**, 356—369, 1904.

C. Kullgren, Einige Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen. Eine Erwiderung an Herrn Euler. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 108—116, 1905.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. Foerster u. **A. Piguet**, Die Elektrolyse des Kaliumacetats. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 924—925, 1904.

A. Fischer, Über die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhange über die Trisulfidmethode des Antimons. Zeitschr. f. anorg. Chem. **42,** 363 bis 417, 1904.

H. Danneel, Die quantitative Fällung und Trennung von Metallen durch Elektrolyse. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4,** 675—687, 1904.

A. Fischer u. **B. J. Boddaert,** Die elektrolytische Fällung der Metalle unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten mit Berücksichtigung der wichtigeren Anwendungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 945—953, 1904.

F. Gelstharp, Note on the electrolytic recovery of tin. Chem. News **91,** 1, 1905.

F. M. Perkin and **W. C. Prebble,** Electrolytic analysis of cobalt and nickel. Chem. News **90,** 307—360, 1904.

J. E. Root, Electrolysis of cobalt and nickel tartrates. Journ. phys. chem. **9,** 1—12, 1905.

S. Maximowitsch, Ein neues Verfahren zur Herstellung des Elektrolyteisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 52—53, 1905.

F. Fischer, Über blaue Aluminiumverbindungen an der Aluminiumanode. Zeitschr. f. anorg. Chem. **43,** 341—347, 1905.

J. G. A. Rhodin, Maß analysis of Imutz's metal by electrolysis, and some notes on the electrolytic properties of this alloy. Faraday Society, Jan. **30,** 1905; Chem. News **11,** 69—70, 1905.

M. Le Blanc, Elektrolyse mit Wechselstrom. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4,** 464—475, 1904.

A. Brochet et **J. Petit,** Contribution a l'étude de l'électrolyse par courant alternatif. Ann. chim. phys. **3,** 433—499, 1904.

A. Brochet u. **J. Petit,** Beiträge zu unseren Kenntnissen über die Elektrolyse mit Wechselströmen. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 909—922, 1904.

A. Brochet u. **J. Petit,** Elektrolyse mit Wechselstrom. Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 102, 1905.

M. Le Blanc, I. Elektrolyse mit Wechselstrom. II. Passivität der Metalle. Bemerkung zu den Abhandlungen der Herren Brochet u. Petit und Sackur. Zeitschr. f. Elektroch. **11,** 8—10, 1905.

C. Rossi, Elektrolyse mit Wechselstrom. L'Industria Chimica **6,** 333—335, 1904; Chem. Zentralbl. 1905, **1,** 61.

A. Brochet et **J. Petit,** Théorie de dissolution des métaux dans le cyanure de potassium sous l'influence du courant alternatif. Bull. soc. chim. **31,** 1261—1265, 1904.

A. Brochet et **J. Petit,** Sur l'électrolyse d'acides organiques au moyen du courant alternatif. C. R. **140,** 442—444, 1905.

Fr. Auerbach, Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität. Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 30, 1905.

R. Ruer, Über die elektrolytische Auflösung von Platin. Bermerkungen zur Abhandlung der Herren A. Brochet u. J. Petit: „Beiträge zu unseren Kenntnissen über die Elektrolyse mit Wechselströmen". Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 10—12, 1905.

Sackur, Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 42, 1905.

J. B. Westhaver, Über das Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 65—94, 1905.

A. Coehn, Über spezifische Metallwirkungen in der elektrolytischen Reduktion und Oxydation. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 503 bis 508, 1904.

A. Brochet et **J. Petit,** Action de la solution de cyanure de potassium sur différents métaux. Bull. soc. chim. **31**, 1255—1257, 1904.

A. Brochet et **J. Petit,** Action du cyanure de potassium sur les électrodes métalliques. Bull. soc. chim. **31**, 1257—1261, 1904.

R. E. Myers, Results obtained in electrochemical analysis by the use of a mercury cathode. Amer. Chem. Journ. 1904, 1124—1135; Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 112, 1905.

A. Brochet et **J. Petit,** Influence de la nature de l'anode sur l'oxydation électrolytique du ferrocyanure de potassium. C. R. **139**, 855—857, 1904.

W. Löb, Die Bedeutung des Kathodenmaterials bei der Reduktion des Nitrobenzols. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 666—673, 1904.

J. Tafel u. **K. Naumann,** Beziehungen zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung. Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 713 bis 752, 1905.

A. Brochet u. **J. Petit,** Darstellung von Baryumplatincyanür. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 922—924, 1904.

A. Brochet et **J. Petit,** Préparation électrolytique du platincyanure de baryum. Bull. soc. chim. **31**, 1265—1269, 1904.

E. Müller u. **F. Spitzer,** Elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Nitrit. Chem. Ber. **38**, 778—782, 1905.

W. Traube, Zur Kenntnis der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks. Chem. Ber. **38**, 828—831, 1905.

H. Ley, Über innere Metall-Komplexsalze. I. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 954—956, 1904.

F. Foerster, Über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung anorganischer Verbindungen. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 444 bis 455, 1904.

17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation).

P. J. Kirkby, The union of hydrogen and oxygen at low pressures through the passage of electricity. Phil. Mag. **9**, 171—185, 1905.

G. Piaggio, Oxidation of nitrogen by the electric discharge. Science **7**, 976, 1904.

F. Ruß, Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor. Wien. Anz. 1905, 87—88.

E. Riecke, Über Evakuation Geißlerscher Röhren durch den elektrischen Strom. Ann. d. Phys. **15**, 1003—1009, 1904.

W. v. Heygendorff, Über das Verteilungsgleichgewicht der Ionen. 32 S. Leipzig 1904.

J. Kießling u. **E. Barkow,** Über die Entstehung von Beugungsringen in künstlich durch die Einwirkung elektrischer Kräfte erzeugtem Nebel. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 11—13, 1905.

C. Barus, Note on the variation of the sizes of nuclei with the intensity of the ionization. Science **21**, 275—276, 1905.

18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

P. Villard, Sur les actions chimiques de la lumière. Soc. Franc. de Phys. Nr. 219, 2—3, 1904.

P. Villard, Sur la fonction photographique dans ses rapports avec les phénomènes d'inversion. Soc. Franc. de Phys. Nr. 220. 3—6, 1904; Nr. 221, 3, 1905.

J. Precht, Solarisation und verzögerte Entwicklung. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 351—354, 1904.

E. Englisch, Das Verhalten der Bromsilbergelatine im Grenzgebiet der Solarisation. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 423—424, 1904.

A. Guebhard, Sur la fonction photographique dans ses rapports avec les phénomènes d'inversion. Soc. Franc. de Phys. Nr. 220, 2—3, 1904; Nr. 221, 1—3, 1905; Nr. 223, 4—6, 1905.

A. Miethe, Die geschichtliche Entwicklung der farbigen Photographie. Rede. 15 S. Berlin 1905.

C. Gutton, Sur l'intensité des impressions photographiques produites par de faibles éclairements. C. R. **140**, 573—575, 1905.

K. Schaum, Über Bromsilbergelatine und über das latente Bild. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 344—346, 1904.

K. Schaum, Versuch einer Systematik der Wirkungen chemischer Agenzien auf photographische Schichten. Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**, 205—213, 1904.

J. Precht u. **C. Otsuki,** Über die Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 53—56, 1905.

L. Graetz, Über die Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 78—86, 1905.

G. W. A. Kahlbaum u. **M. Steffens,** Über die spontane Einwirkung von Metallen auf die empfindliche Schicht photographischer Platten bei Vermeidung jedes direkten Kontaktes. Phys. Zeitschr. **6**, 53—60, 1905.

A. Merckens u. **W. Kufferath,** Neue Strahlen in Harzen? Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 95—96, 1905.

K. Schaum, Über die photographische Wirksamkeit des Ozons. Phys. Zeitschr. **6**, 73—74, 1905.

D. L. Chapman and **C. H. Burgeß,** Note on the cause of the period of chemical induction in the union of hydrogen and chlorine. Proc. Roy. Soc. **74**, 400, 1905.

L. Ancel, Communication sur les variations de résistance électrique sous l'influence de la lumière des corps autres que le sélénium. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 559—561, 1904.

A. Gutbier u. **J. Lohmann,** Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure. 1. Mitteilung: Über die Lichtempfindlichkeit des Schwefelselens. Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 325—328, 1904.

St. Opolski, Über den Einfluß des Lichtes und der Wärme auf die Chlorierung und Bromierung der Thiophenhomologe. Krak. Anz. 1904, 727 bis 732.

F. Fischer, Wirkung ultravioletten Lichtes auf Glas. Chem. Ber. **38**, 946 bis 947, 1905.

H. Scholl, Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. Ann. d Phys. **16**, 193—237, 417—463, 1905.

M. Wildermann, Preliminary communication on galvanic cells produced by the action of light. Proc. Roy. Soc. Nov. 24, 1904.

A. Byk, Zur Frage der Spaltbarkeit von Razemverbindungen durch zirkularpolarisiertes Licht, ein Beitrag zur primären Entstehung optisch-aktischer Substanz. Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 641—687, 1904; Chem. Ber. **37**, 4696—4700, 1904.

IV. Radioaktivität.

19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

R. Börnstein und **Marckwald,** Sichtbare und unsichtbare Strahlen. 124 S. Leipzig, B. G. Teubner, 1905. (Aus Natur und Geisteswelt 64.)

M. Curie-Sklodowska, Recherches sur les substances radioactives. Chem. pols. **4**. 141, 161, 181, 201, 221, 241, 1904.

H. Mache, St. Meyer und **E. R. v. Schweidler,** Eine Methode zur quantitativen Untersuchung radiumhaltiger Substanzen. Wien. Anz. 1905, 72—75.

P. Besson, Das Radium und die Radioaktivität, allgemeine Eigenschaften und ärztliche Anwendungen. Mit einem Vorwort von Alfr. Exner. VIII u. 115 S, Leipzig, J. A. Barth, 1905.

J. Danne, Das Radium, seine Darstellung und seine Eigenschaften. 84 S. Leipzig, Veit & Co., 1904.

G. Claude, Causeries sur le radium et les nouvelles radiations. (Télégraphie sans fils; Rayons cathodiques; Rayons X; Haute fréquence.) 138 S. Paris, Dunod, 1905.

K. Meyer, Radium og radioactive Stoffer samt nyere Ogdagelser angaaende Straaler. 100 S. 1904.

A. Berget, Het Radium en de nieuwe Stralen. Wat moet men er van denken? Wat mag men er van verwachten? Naar het Fransch. 60 S. Amsterdam 1904.

Ch. E. Guye, Les hypothèses modernes sur la constitution électrique de la matière. Rayons cathodiques et corps radioactifs. Journ. chim. phys. **2**, 549—572, 1904.

W. Marckwald, Über radioaktive Stoffe. Ber. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 589, 1904.

W. Marckwald, Über radioaktive Stoffe. Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 1905, Sitzber. 6—20.

J. Becquerel, La radioactivité de la matière. (Suite.) Éclair. électr. **41,** 481—489, 1904.

E. Rutherford, Les problèmes actuels de la radioactivité. Arch. sc. phys. et nat. **19,** 31—59, 125—150, 1905.

G. W. Walker, On the drift produced on ions by electromagnetic disturbances, and a theory of radio-activity. Roy. Soc. London, Jan. **26,** 1905; Nat. **71,** 406—407, 1905.

F. Soddy, The origin of radium. Nat. **71,** 294, 1905.

W. C. D. Whetham, The origin of radium. Nat. **71,** 319, 1905.

20. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

E. Rutherford and **H. T. Barnes,** The heating effect of the rays from radium. Nat. **71,** 151—152, 1904.

F. Paschen, Über die Wärmeentwickelung des Radiums in einer Bleihülle. Phys. Zeitschr. **6,** 97, 1905.

E. Bose, Anwendung des Radiums zur Prüfung des Strahlungsgesetzes für niedrige Temperaturen. Phys. Zeitschr. **6,** 5—6, 1905.

W. H. Bragg, On the absorption of α-rays and on the classification of the α-rays from radium. Phil. Mag. **8,** 719—725, 1904.

W. H. Bragg and **R. Kleemann,** On the ionization curves of radium. Phil. Mag. **8,** 726—738, 1904.

J. J. Thomson, On the positive electrification of α-rays, and the emission of slowly moving cathode rays by radioactive substances. Proc. Cambr. Soc. **13,** 49—54, 1904.

J. J. Thomson, Charge on the α-particles of polonium and radium. Nat. **71,** 438, 1905.

E. Rutherford, Charge carried by the α-rays from radium. Nat. **71,** 413 bis 414, 1905.

F. Soddy, Charge on the α-particles of polonium and radium. Nat. **71,** 438 bis 439, 1905.

A. S. Eve, On the secondary radiation caused by the β- and γ-rays of radium. Phil. Mag. **8,** 669—685, 1904.

J. A. Mc Clelland, On secondary radiation. Phil. Mag. **9,** 230—243, 1904; Nat. **71,** 390, 1905.

21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Untersuchungen über radioaktive Substanzen. III. Über zeitliche Änderungen der Aktivität. Wien. Anz. 1904, 375—377. Wien. Anz. 1905, 83.

F. Giesel, Über Aktinium-Emanium. Phys. Zeitschr, **5,** 822—823, 1904.

F. Giesel, Über Emanium. Chem. Ber. **38,** 775—778, 1905.

T. Godlewski, A new radioactive produkt from actinium. Nat. **71,** 294 bis 295, 1905.

F. Giesel, Bemerkung zu der Arbeit von K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölfl: „Über induzierte Radioaktivität." Ann. d. Phys. **15**, 1048, 1904.

Ch. Baskerville and **F. Zerban,** Inactive Thorium. Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1905; Chem. News **91**, 74—75, 1905.

F. Zerban, Zur Frage nach der Radioaktivität des Thoriums. Chem. Ber. **38**, 557—559, 1905.

F. v. Lerch, Versuche mit Th X- und Thoriuminduktionslösungen. Wien. Anz. 1905, 83—86.

W. Marckwald, Über das Radiotellur IV. Chem. Ber. **38**, 591—594, 1905.

E. Villari, Intorno ad alcune esperienze eseguite col radio-tellurio. Rend. di Bologna **8**, 1904.

W. Makower, The molekular weights of radium and thorium emanations. Phil. Mag. **9**, 56—77, 1905.

A. Battelli u. **F. Maccarrone,** Sind radioaktive Emanationen elektrisch? Phys. Zeitschr. **6**, 161—163, 1905.

W. Duane, Sur l'ionisation due à l'emanation du radium. C. R. **140**, 581 bis 583, 1905.

22. Radioaktive Umwandlung.

E. Rutherford, The succession of changes in radioactive bodies. Phil. Trans. (A) **204**, 169—219, 1904.

E. Rutherford, Slow transformation products of radium. Nat. **71**, 341 bis 342, 1905.

F. Soddy, The origin of radium. Nat. **71**, 294, 1905.

W. C. D. Whetham, The origin of radium. Nat. **71**, 319, 1905.

T. Godlewski, A new radioactive product from actinium. Nat. **71**, 294 bis 295, 1905.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Über zeitliche Änderungen der Aktivität. Wien. Anz. Nr. XXV, 1904; Wien. Ber. **114**, 387—395, 1905.

H. Mache, St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Eine Methode zur quantitativen Untersuchung radiumhaltiger Substanzen. Wien. Anz. Nr. VI, 1905.

23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

A. S. Eve, On the secondary radiation caused by β- and γ-rays of radium Phil. Mag. **8**, 669—685, 1904.

J. A. Mc Clelland, Secondary radiation. Nature **71**, 390, 1905.

J. A. Mc Clelland, On secondary radiation. Phil. Mag. **9**, 230—243, 1905.

A. Righi, Esperienze dimostrative della radioattività. Rend. di Bologna 1904, 8.

R. S. Willows and **J. Peck,** Action of radium on the electric spark. Phil. Mag. **9**, 378—384, 1905.

J. Precht, Versuche mit Radium. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 22—24, 1905.

G. von dem Borne, Die Wirkung von Gesteinen auf die photographische Platte als Mittel zu ihrer Untersuchung auf Radioaktivität. Zentralbl. f. Min. 1905, 58.

V. Gabritschewski, Die elektrische Radiographie. Phys. Zeitschr. **6**, 33 bis 34, 1905.

W. Crookes, Radium and the diamond. Scient. Amer. Journ. Frankl. Inst. **158**, 394, 1904.

W. Crookes, On the colouration of glass by natural solar and other radiations. A paper read before the Royal Society, January 26, 1905; Chem. News **91**, 73—74, 1905.

R. Ditmar, Die Einwirkung von Radiumstrahlen auf Kautschuk. Gummi-Ztg. **19**, 3—4, 1904.

W. P. Jorissen u. **W. E. Ringer,** Wirkung von Radiumstrahlen auf Chlorknallgas. Chemisch Weekblad **2**, 41—47, 1905; Chem. Ber. **38**, 899 bis 904, 1905.

Ch. W. Edwards, On the chemical combination of hydrogen and oxygen when subjected to the action of radium radiations. New York Ac. Dez. 19, 1904.

B. Davis and **C. W. Edwards,** Chemical combination of knallgas unter the action of radium. New York Academy of Sc., Nov. 7, 1904; Science (N. S.) **21**, 308—309, 1905.

C. Phisalix, Influence de l'émanation du radium sur la toxicité des venins. C. R. **140**, 600—602, 1905.

M. Mendelssohn, De l'action du radium sur la torpille. (Torpedo marmorata.) C. R. **140**, 463—466, 1905.

24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

D. Mawson and **T. H. Laby,** Preliminary observations on radioactivity and the occurrence of radium in australian minerals. Min. Soc. New South Wales, Octobre 5, 1904; Chem News **90**, 280, 1904.

J. Danne, Sur un nouveau minéral radifère. C. R. **140**, 241—243, 1905.

J. Elster u. **H. Geitel,** Weitere Untersuchungen über die Radioaktivität von Quellsedimenten. Phys. Zeitschr. **6**, 67—70, 1905.

J. Elster u. **H. Geitel,** Sur la radioactivité des sédiments des sources thermales. Arch. sc. phys. et nat. (4) **19**, 5—30, 1905.

F. Giesel, Über das Vorkommen von Radium und radioaktiven Edelerden in Fango-Schlamm und in Ackererde von Capri. Chem. Ber. **38**, 132 bis 133, 1905.

S. Vicentini e **M. Levi da Zara,** Studio sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali euganee: nota preliminare. Atti di Veneto **64**, 95—110, 1904.

G. Martinelli, Radioattività di alcune roccie dei pressi di Roma. Lincei Rend. **13**, 441—444, 1904.

F. Henrich, Über ein radioaktives Gas in den Wiesbadener Thermalquellen. Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1757—1760, 1904; Chem. Zentralbl. 1904, **2**, 1689, 1904.

G. A. Blanc, On radioactivity of mineral springs. Phil. Mag. **9**, 148 bis 154, 1905.

A. Schmidt, Über die Radioaktivität einiger Süßwasserquellen des Taunus. Phys. Zeitschr. **6**, 34—37, 1905.

A. Herrmann u. **F. Pesendorfer,** Über die Radioaktivität des dem Karlsbader Strudel entströmenden Gases. Phys. Zeitschr. **6**, 70—71, 1905.

H. Mache, Über die Radioaktivität der Gasteiner Thermen. Wien. Ber. **113**, 1329—1352, 1904.

E. Dorn, Über die radioaktiven Eigenschaften des Wassers einiger Quellen. Abh. d. Naturf. Ges. zu Halle **25**, 105—116, 1904; Beibl. **29**, 269—270.

Ch. Moureau, Sur la composition chimique des mélanges gazeux radioactifs qui se degagent de l'eau de quelques sources thermales. C. R. **139**, 852—855, 1904.

H. Mache u. **St. Meyer,** Über die Radioaktivität der Quellen der böhmischen Bädergruppe: Karlsbad, Marienbad, Teplitz-Schönau-Dux, Franzensbad, sowie von St. Joachimsthal. Wien. Ber. **114**, 355—385, 1905.

E. Sarasin, Th. Tommasina et **F. J. Micheli,** Recherches sur l'effet Elster et Geitel. C. R. Séanc. Soc. de Phys. de Genève, 3. Nov. 1904; Arch. sc. phys. et nat. (4) **18**, 604—608, 1904.

H. M. Dadourian, Die Radioaktivität der Bodenluft. Phys. Zeitschr. **6**, 98—101, 1905.

A. Righi, Sulla radioattività dei metalli usuali. N. Cim. **9**, 53—64, 1905.

A. Righi, Sulla radioattività dei metalli usuali. Mem. di Bologna (6) **1**, 1904.

W. Cooke, Note on radioactivity. Nature **71**, 176, 1904.

J. J. Thomson, Are metals made radioactive by the influence of radium radiation? Nat. **71**, 430, 1905.

Bumstead, Are metals made radioactive by the influence of radium radiation? Nat. **71**, 430, 1905.

E. Sarasin, Th. Tommasina et **F. J. Micheli,** Sur la genèse de la radioactivité temporaire. C. R. **139**, 917—920, 1904.

P. Becquerel, Recherche sur la radioactivité vegetale. C. R. **140**, 54—56, 1905.

F. Richarz u. **R. Schenck,** Weitere Bestätigungen der Analogien im Verhalten des Ozons mit der Radioaktivität. Ber. d. Naturw. Ges. Marburg 1904, 68—71.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

2. Band. Jahr 1905. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Über Radiotellur und Polonium.

Von **W. Marckwald.**

Eine Abhandlung des Herrn Debierne[1]) beschäftigt sich unter anderem mit der Frage, in welchem Verhältnis das Radiotellur zu dem Polonium von Herrn und Frau Curie stehe. Dabei gelangt der Autor zu dem Ergebnis, daß sich eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Stoffen — die gleichfalls hineingezogene Frage des Radiobleis[2]) lasse ich unerörtert — nicht machen läßt. Man müsse diesem Stoff also selbstverständlich den Namen „Polonium" lassen.

Daß diese Ausführungen des Herrn Debierne unzutreffend sind, daß das Radiotellur im Gegensatz zu dem Polonium ein sowohl durch chemische, wie durch physikalische Eigenschaften wohl charakterisierter Stoff ist, soll im folgenden kurz dargetan werden.

Herr und Frau Curie[3]) entdeckten das radioaktive Wismut in der Pechblende. Sie vermuteten, daß die Radioaktivität dieses Stoffes an einem dem Wismut verwandten Elemente hafte, welches sie Polonium nannten. Es gelang ihnen zwar nicht, dieses Element durch chemische Reaktionen von Wismut vollständig zu trennen, wohl aber ließ es sich durch verschiedene Fraktionierungsverfahren anreichern. Am wirksamsten erwies sich zu diesem Zweck die fraktionierte Fällung des Subnitrats. Neuerdings ist Frau Curie[4]) durch dieses Verfahren zu einem Polonium von sehr hoher Aktivität gelangt, welches sich in gewissen chemischen Eigenschaften, wenn auch nicht sehr charakteristisch, vom Wismut unterschied.

---

1) Compt. rend. **139**, 281, 1904. Dieses Jahrbuch **1**, 220, 1904.

2) Vergl. Hofmann, Gonder u. Wölfl, Ann. d. Phys. **15**, 615, 1904.

3) Compt. rend. **127**, 175, 1898.

4) Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, übersetzt von Kaufmann, Braunschweig 1904. Seite 26, 27.

Zwei Eigenschaften schienen anfänglich für das Polonium besonders charakteristisch, die Fähigkeit nur α-Strahlen auszusenden und die Unbeständigkeit seiner Radioaktivität. Heute nehmen wir an, daß alle radioaktiven Stoffe ihr Strahlungsvermögen mit der Zeit verlieren, welche bei den bekannten Stoffen zwischen einigen Sekunden (Aktiniumemanation) und geologischen Epochen (Uran) schwankt. Es hat sich ferner gezeigt, daß auch die meisten anderen, radioaktiven Stoffe nur α-Strahlung aussenden, wofern man sie von ihren Umwandlungsprodukten befreit hat.[1])

Für diejenigen radioaktiven Stoffe nun, welche ihr Strahlungsvermögen in der Messung zugänglichen Zeiten einbüßen, hat sich das Gesetz, nach welchem die Abklingung der Radioaktivität erfolgt, als sehr charakteristisch erwiesen. Jedem einheitlichen, radioaktiven Stoffe kommt eine Radioaktivitätskonstante zu, welche den Stoff mit der gleichen Sicherheit kennzeichnet, wie etwa eine Spektrallinie oder das Atomgewicht. Bezeichnet man die Konstante mit λ, die ursprüngliche Aktivität mit J_o, diejenige nach der Zeit t mit J_t, so gilt das Gesetz

$$J_t = J_o \, . \, e^{-\lambda t},$$

wobei e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Betrachtet man nun die Angaben, welche Frau Curie[2]) über die radioaktive Abklingung des Poloniums macht, so erkennt man ohne weiteres, daß dieser Stoff keine einheitliche, radioaktive Substanz sein kann. Eine Probe von Wismut-Poloniumnitrat verlor die Hälfte ihrer Aktivität in 11 Monaten und 95 Proz. in 33 Monaten. Würde das Salz seine Aktivität nach der Formel $J_t = J_o \, . \, e^{-\lambda t}$ vermindert haben, so müßte, wenn nach 11 Monaten $J_t = {}^1/_2 \, J_o$ war, das Strahlungsvermögen nach 33 Monaten auf ${}^1/_8$, also auf 12,25 Proz. statt 5 Proz. gesunken sein, welcher Wert erst nach $47\,{}^1/_2$ Monaten hätte erreicht werden dürfen. Die Angaben der Frau Curie beweisen also, daß ihr Polonium ein Gemisch von mehreren radioaktiven Stoffen von verschiedener Abklingungsgeschwindigkeit gewesen ist. Das tritt noch schärfer hervor, wenn man hinzunimmt, daß eine andere Probe von Poloniummetall der Frau Curie in sechs Monaten 67 Proz. seiner Aktivität verlor, daß ferner Giesel[3]) ein Polonium in Händen hatte, welches auch intensive β-Strahlung aussandte.

Im Gegensatz zum Polonium ist das Radiotellur durch sehr charakteristische, chemische Reaktionen gekennzeichnet, die es nicht nur vom

1) Vergl. E. Rutherford, dieses Jahrbuch **1**, 103, 1904.
2) Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, Seite 110.
3) Ann. d. Phys. 69, 834, 1899.

Wismut, sondern von allen bekannten Elementen unterscheiden und von ihnen zu trennen gestatten. Diese Reaktionen sind von mir früher[1]) eingehend beschrieben worden und es erübrigt sich daher hier darauf einzugehen. Nur darauf sei hier nochmals hingewiesen, daß diese Reaktionen, welche die sichere und fast quantitative Abtrennung von unwägbaren Mengen des Stoffes aus Tonnen des Pecherzes gestatten, von mir mit Hilfe der Hypothese aufgefunden worden sind, daß das Radiotellur das in der Schwefelreihe des periodischen Systems der Elemente noch fehlende Element mit etwas höherem Atomgewicht als Wismut sei. Solange nicht genügende Mengen des Stoffes zur Verfügung stehen, um sein Atomgewicht zu bestimmen, dürfte der Erfolg jener Arbeitshypothese den Namen „Radiotellur" genügend rechtfertigen.

Noch weit sicherer aber, als durch sein chemisches Verhalten ist das Radiotellur durch seine Radioaktivitätskonstante als einheitliche, radioaktive Substanz charakterisiert. Die Abklingung der Radioaktivität des Radiotellurs haben die Herren St. Meyer und E. v. Schweidler[2]) und ich selbst[3]) in Gemeinschaft mit den Herren Greinacher und Herrmann unabhängig voneinander studiert. Dabei ergab sich, daß die Abklingung durchaus dem Gesetze für monomolekulare Reaktionen folgt. Wir fanden die Radioaktivitätskonstante $\lambda = 0{,}00497$ (wenn t in Tagen ausgedrückt ist); daraus berechnet sich, daß die Radioaktivität des Radiotellurs in 139,6 Tagen auf die Hälfte abklingt.

Vergleichen wir diesen Wert mit den oben erwähnten Angaben, welche Frau Curie für ihre Poloniumpräparate gemacht hat, so finden wir, daß das eine Präparat mit einer Abklingung der Radioaktivität um 67 Proz. in 6 Monaten schneller als das Radiotellur an Strahlungsvermögen abgenommen hat. Letzteres erleidet in $7\frac{1}{2}$ Monaten die gleiche Abnahme. Dagegen erfolgte bei dem Präparat der Frau Curie die Abklingung viel langsamer, wie beim Radiotellur; denn die Strahlung sank erst in 11 Monaten, anstatt in ca. $4\frac{1}{2}$ Monaten auf die Hälfte und in 33 Monaten, anstatt in 20 Monaten auf 5 Proz.

Demnach sind Polonium und Radiotellur wohl zu unterscheiden, insofern sich das erstere als ein nicht genauer definierter Stoff (radioaktives Wismut) von schwankenden Eigenschaften, sicher aber mehrere, radioaktive Bestandteile enthaltend, darstellt, das Radiotellur

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2285 u. 4239, 1902; 36, 2662, 1903; 38, 591, 1905.

2) Akadem. Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Nr. XXV, 1. Dez. 1904.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 591, 1905. Vgl. die folgende Abhandlung.

hingegen als ein einzelner, durch chemische und physikalische Eigenschaften wohl charakterisierter Stoff. Daß das Polonium der Frau Curie auch Radiotellur enthalten hat, wie ich es von Gieselschem Polonium nachgewiesen[1]) habe, unterliegt natürlich keinem Zweifel. Aber eine Unterscheidung zwischen den Stoffen läßt sich, entgegen dem einleitend zitierten Satze Debiernes, sehr wohl treffen.

Da nun der Name „Radiotellur" wohlbegründet und sicherlich auch nicht anspruchsvoll ist, so dürfte es sich empfehlen, ihn so lange beizubehalten, als nicht die Ergebnisse der weiteren Erforschung dieses Stoffes die Wahl eines anderen Namens nahe legen.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2665, 1903.

II. Chem. Inst. der Univ. Berlin.

(Eingegangen 8. April 1905.)

Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs.

Von **W. Marckwald, H. Greinacher** und **K. Herrmann.**

Ein genaues Maß für die Radioaktivität liefert die Anzahl der in der Zeiteinheit erzeugten Gasionen, da diese proportional ist der von dem Präparat ausgesandten Strahlung. Die Menge der gebildeten Ionen kann durch den Sättigungsstrom zwischen dem Präparat und einem diesen gegenübergestellten Metall gemessen werden. Will man die Abnahme der Radioaktivität verfolgen, dann ist es nur nötig, den Sättigungsstrom zu verschiedenen Zeitpunkten zu bestimmen, wobei zu beachten ist, daß die gegenseitige Lage der Metalle unverändert bleiben muß.

Im folgenden wurde der Sättigungsstrom gemessen zwischen zwei Silberblechstreifen, von etwa 1 qcm Oberfläche, wovon der eine auf der gegenüberstehenden Seite mit Radiotellur belegt war. Dieses war nach dem früher beschriebenen Verfahren[1]) abgeschieden worden und betrug der Menge nach höchstens $^1/_{1000}$ mg. Der Abstand der Streifen (ca. 2 mm) wurde dadurch konstant gehalten, daß beide Silberbleche mittels je zweier an den Enden befestigter Platindrähte in eine Glasröhre eingeschmolzen waren. Diese wurde mit trockner Luft gefüllt

1) W. Marckwald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 591, 1905.

und abgeschmolzen. Zur Verhütung der Oberflächenleitung des Glases waren außen die Einschmelzstellen mit Schellack umgeben. Da sich ergab, daß bei ca. 100 Volt Spannungsdifferenz der Sättigungsstrom schon erreicht war, so wurde als solcher der Strom gemessen, wenn der eine Metallstreifen sich auf ca. —110 Volt (städtische Centrale) befand, und der andere geerdet war. Die Stromstärke wurde elektrometrisch nach einer bereits beschriebenen Nullmethode[1]) bestimmt. Danach wird die Zeit gemessen, welche nötig ist, eine mit dem einen Metallstreifen verbundene Kapazität von bekannter Größe von 0 auf ein bestimmtes Potential z. B. 0,1 Volt aufzuladen, wenn an dem anderen Metallstreifen —110 Volt angelegt sind. Die während der Aufladung vorhandene Sättigungsstromstärke war dann gegeben durch

$$J = \frac{E}{t} = \frac{C\xi}{t}$$

oder

$$J = 10^{-6}\frac{C\xi}{t} \text{ Ampère,}$$

wenn C in Mikrofarad ausgedrückt wird. Dabei bedeuten E die aufgeladene Elektrizitätsmenge, ξ das dazugehörige Potential, t die Zeit in Sekunden. Bemerkt sei, daß es ohne Einfluß war, ob die Spannung (—110 Volt) an den einen oder den anderen Metallstreifen angelegt wurde.

Die Messungen, die sich auf mehr als 10 Monate erstreckten, lieferten folgende Werte für den Sättigungsstrom, die Anfangsintensität ($0,39 \cdot 10^{-9}$ Ampère) gleich 1 gesetzt:

Zeit in Tagen	Stromstärke
0	1
70	0,725
97	0,591
128	0,514
260	0,265
319	0,210

Die Zahlen zeigen, daß der Sättigungsstrom und somit die Radioaktivität abnehmen. Es hätte zwar möglicherweise auch der Umstand, daß das Gas in der Röhre eingeschlossen war, an der beobachteten Veränderung des Sättigungsstroms teilhaben können, doch ergab sich am Schluß der Beobachtungsreihe, daß nach Ermessen der Luft die Stromstärke dieselbe war.

1) H. Greinacher, Dissertation. Berlin 1904, S. 15. Ann. d. Phys. 16, 708, 1905.

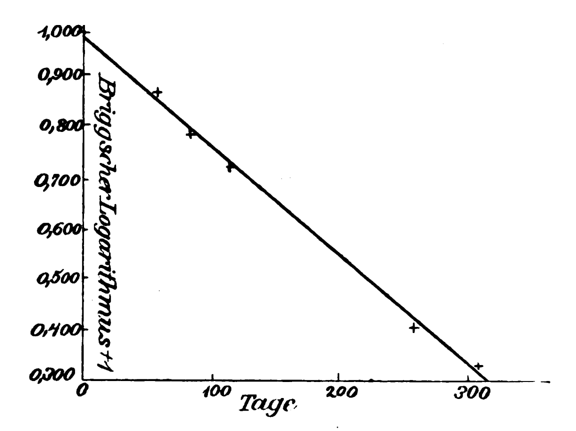
Im Fall nun das Radiotellur ein einheitlicher radioaktiver Körper ist, so ist zu erwarten, daß die mitgeteilten Werte das Gesetz für monomolekulare Reaktionen befolgen. Es müßte dann sein

$$J_t = J_o e^{-\lambda t}$$

oder

$$\lambda t = \overset{e}{\log} i_o - \overset{e}{\log} i.$$

Danach müßte man eine gerade Linie erhalten, wenn man als Abszissen die Zeiten und als Ordinaten die Logarithmen der Stromstärken aufträgt. Die beigefügte Zeichnung (s. Figur) zeigt, daß die Werte tatsächlich



innerhalb der Grenze der Versuchsfehler auf einer Geraden liegen, somit die Abklingung dem genannten Gesetz folgt.

λ findet man als Tangente des Neigungswinkels der Geraden, wobei dann sämtliche Beobachtungen berücksichtigt sind. Der so gefundene Wert ist, falls, wie in der Darstellung die Briggschen Logarithmen aufgetragen sind, noch durch den Modul des Briggschen Systems zu dividieren. Es ergibt sich so für λ der Wert 0,00497.[1]) Unter Zugrundelegung dieser Zahl findet man, daß die Radioaktivität des Radiotellurs in 139,6 Tagen auf die Hälfte sinkt, und die mittlere Lebensdauer des Radiotelluratoms 201,2 Tage beträgt. Inwieweit die aus dieser Radioaktivitätskonstante ermittelten Werte für die Abklingung des Strahlungsvermögens mit der Beobachtung übereinstimmt, zeigt die folgende Tabelle:

1) Hier ist t in Tagen ausgedrückt; wählt man in der sonst üblichen Weise die Sekunde als Zeiteinheit, so wird $\lambda = 57{,}4 \cdot 10^{-9}$.

Zeit in Tagen	$J_t : J_o$ Ber.	Gef.
70	0,706	0,725
97	0,618	0,591
128	0,529	0,514
260	0,274	0,265
319	0,205	0,210

Physik. Institut der Univ. Berlin.

(Eingegangen 8. April 1905.)

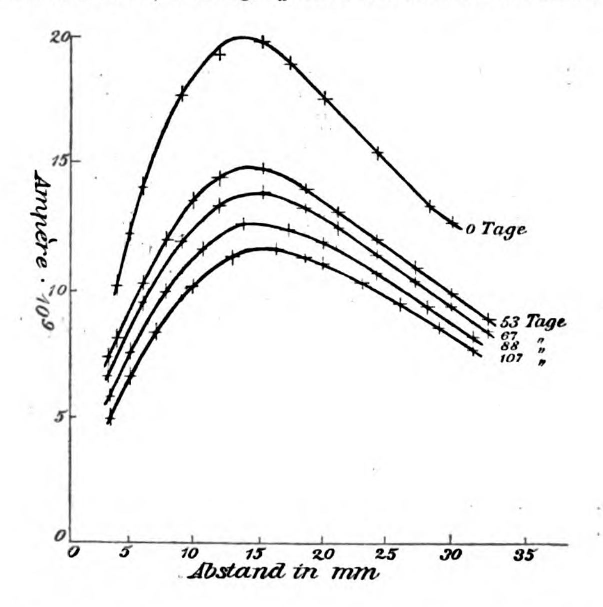
Untersuchungen über die Abklingung der Radioaktivität des Radiotellurs.

Von **H. Greinacher.**

Ähnliche Versuche wie die in vorstehender Publikation mitgeteilten sind auf Anregung von Herrn Prof. Marckwald auch an einer mit Radiotellur belegten Kupferplatte angeführt worden, welche bereits zwei Jahre alt war. Es war von Interesse zu erfahren, ob auch dieses Präparat eine in derselben Weise erfolgende Abklingung zeige.

Für die Versuche wurde folgende Anordnung gewählt: eine rechteckige Kupferplatte ($3,1 \times 6,5\,cm^2$), die zum Teil ($3,1 \times 3,4\,cm^2$) mit Radiotellur belegt war, steckte in einem Ebonitrahmen, so daß $2,7 \times 3,2 = 8,64\,cm^2$ des mit Radiotellur bedeckten Teils wirksam war. Dieser Platte stand eine rechteckige, unbelegte Kupferplatte ($3,3 \times 7,7\,cm^2$) gegenüber. Da diese auf einem Schlitten aus Ebonit montiert war, konnte auch die Abhängigkeit der Stromstärke vom Abstand der Platten bestimmt werden.

Im folgenden ist diese zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmte Abhängigkeit graphisch (s. Figur) wiedergegeben. Sämtliche Messungen sind bei einer Potentialdifferenz von ca. 110 Volt (städtische Centrale) ausgeführt. Die erste Kurve ist elektrometrisch nach der bereits erwähnten Methode, die übrigen sind galvanometrisch bestimmt worden. Die Stromstärke wurde dabei durch den halben Doppelausschlag des Galvanometers $\left(\text{Empfindlichkeit: } 0,597 \text{ bis } 0,610 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Ampère}}{\text{mm}}\right)$ gemessen, da, wie festgestellt wurde, der Strom in beiden Richtungen gleich groß war.



Die Kurven zeigen nun zunächst, daß bei konstant gehaltener Potentialdifferenz die Stromstärke anfänglich mit dem Abstand wächst, um dann nach Erreichung eines Maximalwertes wieder abzunehmen. Diese Abhängigkeit ist bereits an anderer Stelle[1]) erörtert worden. Danach hat man bei kleinem Plattenabstand wenige Ionen zwischen den Platten, da die zwischenliegende Gasschicht klein ist. Demgemäß ist auch der Elektrizitätsübergang zwischen den Platten gering. (Mit dem Abstand wird auch die Stromstärke unendlich klein.) Bei sehr großem Abstand der Platten hat man dagegen folgendes. An der inaktiven Platte werden keine Ionen mehr erzeugt, die in der Nähe der radioaktiven Platte gebildeten Ionen vereinigen sich schon wieder, bevor sie unter Einfluß des elektrischen Feldes die inaktive Platte erreichen. Somit ist die Stromstärke verschwindend klein. Während also zunächst die Stromstärke mit der Anzahl der gebildeten Ionen wächst, muß sie schließlich, wenn die Zahl der sich wiedervereinigenden Ionen steigt, wieder abnehmen. Letzterer Umstand tritt um so früher hervor, je schwächer das elektrische Feld, d. h. je kleiner die Potentialdifferenz der beiden Platten ist. Somit tritt das Maximum der Stromstärke für kleinere Potentialdifferenzen auch bei kleinerem Abstand ein. Ent-

1) H. Greinacher, Dissertation, Berlin 1904. S. 14. Ann. der Phys. **16**, 708, 1905.

sprechend den beiden Einflüssen, welche die Abhängigkeit der Stromstärke vom Abstand bedingen, läßt sich dieselbe angenähert durch die Differenz zweier Exponentialfunktionen ausdrücken.

$$i = (1 - e^{-\beta x}) - (1 - e^{-\alpha x})$$
$$= e^{-\alpha x} - e^{-\beta x} \qquad (\beta > \alpha).$$

Aus den Kurven läßt sich nun auch entnehmen, in welcher Weise die Radioaktivität des Radiotellurs abnimmt. Dazu hat man für eine bestimmte Distanz die zugehörigen Stromstärken abzulesen. Diese geben dann, falls sie dem Sättigungsstrom entsprechen, ein direktes Maß für die jeweils vorhandene Radioaktivität. Die Bedingung ist für hinreichend kleine Abstände der Platten erfüllt. So ergab sich, daß bei 4 mm Abstand noch annähernd Sättigungsstrom vorhanden war. Die dafür abgelesenen Werte sind im folgenden angegeben. Sie eignen sich aber weniger zur Bestimmung der Abklingungskonstanten wie die in der vorstehenden Publikation mitgeteilten Messungen, da letztere bei unverändertem Abstand ausgeführt und auf längere Zeit ausgedehnt sind. Die Zahlen sind daher mit den früheren Ergebnissen in der Weise verglichen, daß dem beobachteten Wert der mit den Abklingungskonstanten $\lambda = 0{,}00497$ berechnete Wert an die Seite gestellt wurde. Für J_0 ist die aus der ersten galvanometrisch bestimmten Kurve abgelesene Stromstärke eingesetzt.

t Tage	i Ampère $\times 10^9$ beobachtet	berechnet
0	10,34	9,93
53	7,63	7,63
67	7,20	7,12
88	6,20	6,41
107	5,69	5,83

Wie die Zahlen zeigen, weichen die beobachteten Werte von den berechneten um 1 bis 4 Proz. ab. Auch weisen jene eine etwas raschere Abnahme auf. Diese ist aber in Anbetracht der Versuchsfehler nicht mit Bestimmtheit auf eine etwas stärkere Abklingung zurückzuführen. Vielmehr sind die neueren Beobachtungen als in hinreichender Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen zu betrachten.

Eine Erscheinung, die mit der Abnahme der Radioaktivität zusammenhängt, sei hier noch erwähnt. Wie die Kurven zeigen, bleibt nämlich das Strommaximum nicht am selben Ort, sondern wandert mit der Zeit zu größeren Abständen. Dies ist schon früher (l. c.) beobachtet worden; doch konnte die Ursache der Erscheinung wegen der

damals noch unbekannten Abklingung des Radiotellurs nicht mit Sicherheit angegeben werden.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Marckwald für die gütige Überlassung des Materials, sowie Herrn Herrmann für freundliche Mithilfe meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Physik. Institut der Univ. Berlin.

(Eingegangen 8. April 1905.)

Der Emanationsgehalt der Quellwässer des Simplontunnels.

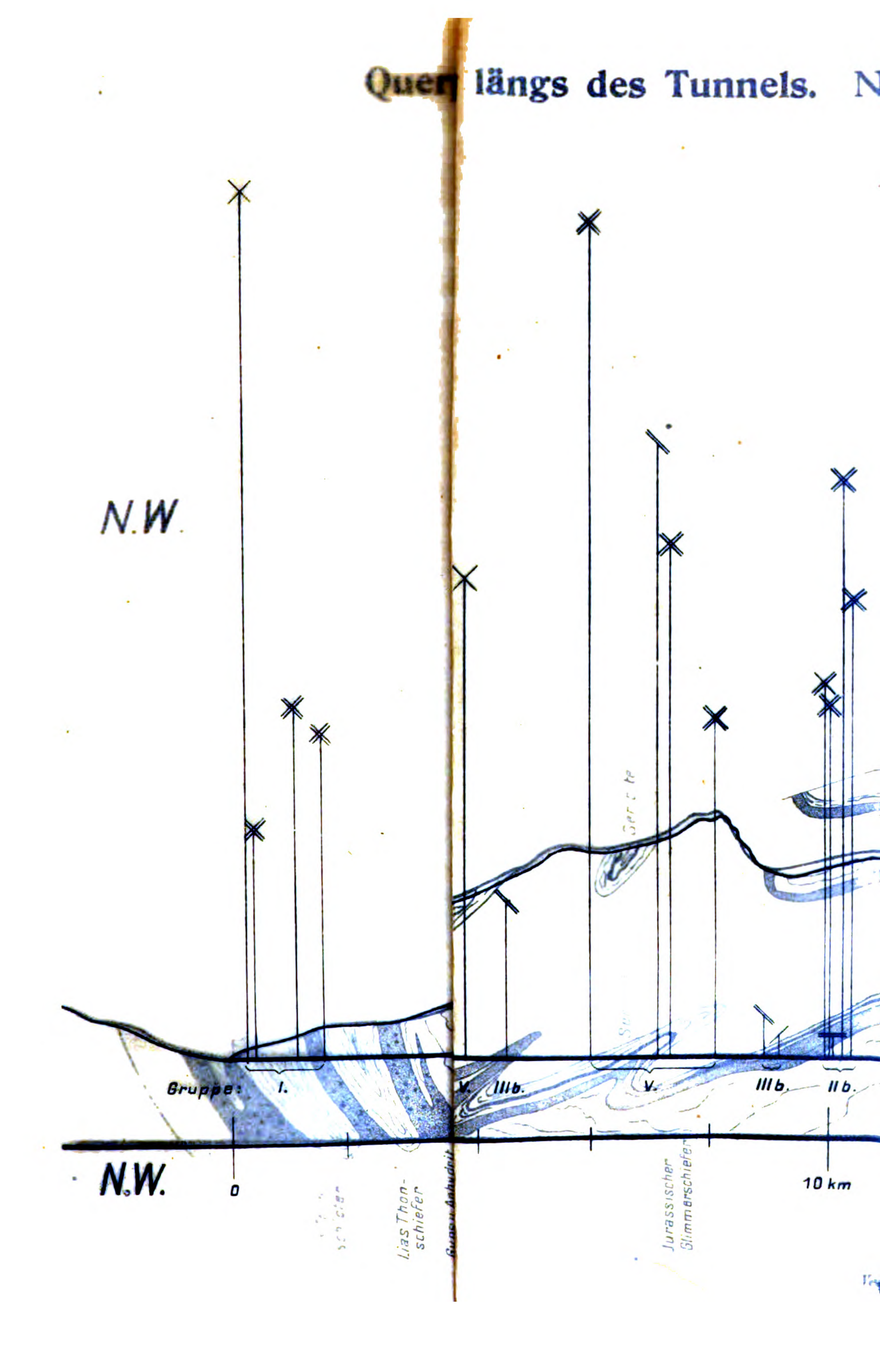
Von **Georg v. d. Borne.**

Mit 1 Tafel.

Die Durchbohrung des Simplonmassives hat ein großartiges, natürliches Laboratorium für mannigfaltige Arbeiten geophysikalischer Art geschaffen. Eine reiche Fülle von Beobachtungen über das Wärmegefälle im Erdinnern, über die Temperatur und die Mineralisierung der Quellwässer und andere verwandte Fragen ist von dem ausführenden Mitgliede der „Commission géologique du tunnel du Simplon“, Herrn Prof. Schardt-Veytaux, zusammengetragen und zum Teil bereits veröffentlicht worden. Reiche Schätze aber harren noch der Publikation. Eine Ergänzung dieses Beobachtungsmaterials durch Untersuchungen über die Radioaktivität der Tunnelwässer erschien angezeigt: Denn es dürfte kaum ein zweites Arbeitsgebiet geben, wo man imstande ist, das Wasser zahlreicher Quellen so unmittelbar aus der Brust des Felsens in die Untersuchungsflasche zu bekommen und wo zudem die anderen Eigenschaften und die Schicksale des Wassers in so ausgedehntem Maße studiert wurden.

Erwägungen dieser Art veranlaßten mich, von der geologischen Kommission die Erlaubnis zur Untersuchung der Tunnelwässer zu erbitten. Durch die gütige Vermittlung des Herrn Prof. Heim-Zürich erhielt ich nicht nur diese Erlaubnis, sondern es wurde die Ausführung meines Planes auch in aller Weise gefördert. Vor allem habe ich den Herren Prof. Schardt-Veytaux und Ingenieur Schlacht-Brigue zu danken, die meine Führung im Tunnel übernahmen und mir bei den Beobachtungen selbst in freundlichster Weise behilflich waren. Der Direktion der Schweizer Bundesbahnen bin ich für die Gewährung freier Fahrt zu Dank verbunden.

Ausgeführt wurden meine Arbeiten in der Zeit vom 9.—15. Mai


Quer längs des Tunnels. N
N.W.
Gruppe:
I.
V.
IIIb.
V.
IIIb.
IIb.
N.W.
0
10 km
Lias Thon-
schiefer
Jurassischer
Glimmerschiefer


UNIVERSITY
OF

dieses Jahres einschließlich und zwar zum überwiegenden Teile im Tunnel selbst. Es wurde dabei das von mir in der No. 14 dieses Jahrganges der „Balneologischen Zeitung“ beschriebene Instrumentarium und Beobachtungsverfahren benutzt. Auf das Gehäuse eines dem Elster-Geitelschen ähnlichen Elektroskopes ist luftdicht ein zylindrischer Kupferkessel aufgesetzt, der die äußere Elektrode eines Zylinderkondensators darstellt. Die innere Elektrode desselben wird durch einen 15 mm starken, 10 cm langen, mit dem Blättchenträger des Elektrometers leitend verbundenen Kupferzylinder gebildet.

Als Maß des Emanationsgehaltes des untersuchten Wassers dient der Zuwachs, den die Stärke des zwischen den beiden Elektroden bei hoher Potentialdifferenz (240—300 Volt) übergehenden Sättigungsstromes erfährt, wenn der Luftinhalt des Apparats durch wiederholtes Durchpressen durch das zu prüfende Wasserquantum in Bezug auf seinen Emanationsgehalt ins Gleichgewicht mit diesem letzteren gesetzt wird. In den Weg des Luftstroms ist dabei ein System von Chlorcalcium-Trockenröhren und ein Wattefilter eingeschaltet. Die Dichtigkeit des ganzen Apparats wurde bei jedem einzelnen Versuche einer wiederholten Prüfung unterworfen.

Als Maßeinheit diente dem von Mache gemachten Vorschlage entsprechend der durch 1 l Wasser bewirkte Stromzuwachs, gemessen in $^1/_{1000}$ elektrostatischen Einheiten (ε).

Die Luft wird bei meiner Anordnung in feinen Blasen im Wasser verteilt, so daß der Gleichgewichtszustand nach wenigen Minuten des Durchbrausens erreicht ist. Da auch die Ablesungen am Elektroskope selbst auf wenige Minuten beschränkt wurden, konnte auf Anbringung einer Korrektion wegen Infektion des Instruments durch induzierte Aktivität verzichtet werden. Der im Wasser und in den toten Räumen der Apparatur verbleibende Emanationsrest wurde schätzungsweise berücksichtigt, indem statt des verwendeten Wasserquantums von 1750 ccm nur ein solches von 1500 ccm in Rechnung gestellt wurde. Es ist übrigens zu bemerken, daß die Fehler, die sich aus der Berührung des Wassers mit Luft zwischen Fels und Flasche ergeben, selbst unter den günstigen Verhältnissen, die im Tunnel herrschen, offenbar derartig groß sind, daß die genannten Korrektionen ihnen gegenüber kaum eine große Bedeutung haben.

Der Arbeitsvorgang war bei jeder einzelnen Beobachtung der folgende: Aufstellen des Apparats, Prüfung auf Luftdichte, Aufladen der inneren Elektrode, 10 Minuten Pause, Bestimmung des Voltfalles ohne Wasserwirkung, Durchbrausen des Wassers, erneute Bestimmung des Voltfalles, Lüftung des Apparats, Zusammenpacken. Die erste Ablesung zur Bestimmung des erhöhten Voltfalles erfolgte durchschnitt-

lich 6 Minuten nachdem die Füllung der Flasche vollendet war, die letzte je nach der vorhandenen Stromstärke 5—15 Minuten später. Es wurde stets darauf gesehen, daß während der gesamten Dauer eines Versuchs die Spannung nie unter 240 Volt sank.

Konnte nicht an Ort und Stelle beobachtet werden, so wurden die gefüllten und gut verschlossenen Flaschen zum Tunnel hinaustransportiert und dort untersucht. Die inzwischen verstrichene Zeit ist in der folgenden Tabelle vermerkt. Auf eine Reduktion der so gefundenen Werte auf den Moment der Flaschenfüllung wurde verzichtet, da Beobachtungen über die Abfallgeschwindigkeit der vorhandenen Aktivitäten wegen Zeitmangels nicht ausführbar waren.

Wie sogleich des genaueren erörtert werden soll, änderte sich die beobachtete Stromstärke in vielen Fällen innerhalb der Beobachtungsdauer erheblich und nicht immer in demselben Sinne. Es wurde daher, mit Ausnahme der stärksten Aktivitäten, bei denen die Gesamtbeobachtungsdauer nur 5 Minuten betrug, die durchschnittlich innerhalb der ersten 7,5 Minuten beobachtete Stromstärke als Norm genommen und bei der Berechnung der Tabellenwerte zugrunde gelegt.

Die Änderung der Stromstärke ging unerwarteter Weise meistens so vor sich, daß dieselbe zunächst einen ganz rapiden Abfall zeigte — mehrfach sank sie in wenigen Minuten von beträchtlicher Größe auf den Nullwert, so z. B. bei den Quellen N 27 und N 43 der Tabelle —, dem häufig ein mehr oder minder deutliches Ansteigen folgte. Das Abfallen der Aktivität, das sich bei schnellem Arbeiten übrigens vielfach auch bei Bodenluftproben zeigt, kann vielleicht durch die Hypothese, daß Thoriumemanation zugegen sei, erklärt werden und ich habe daher in der Tabelle das Zeichen „*Th*“ für dieses Phänomen gewählt. Gegen diese Annahme sprechen die beiden Fälle, in denen sich auch nach vielstündiger Pause zwischen Wasserentnahme und Untersuchung sinkende Stromstärke, wenn auch nur undeutlich, zeigte. Sie werden deutbar, wenn man annimmt, daß die emanierende Substanz als solche im Wasser anwesend ist. Sonst fehlte bei gealtertem Wasser das so charakterisierte „*Th*-Symptom“. Wachsende Stromstärke ist wohl mit Sicherheit als „Radiumsymptom“ zu bezeichnen. Sie trägt daher in der Tabelle das Zeichen „*R*“. War eine zeitliche Änderung des Voltfalles nicht zu bemerken, so ist das durch ein „*C*“ angedeutet. Schwache und sonst zweifelhafte Änderung der Aktivität ist durch Einklammerung des betreffenden Signums bezeichnet.

Ich lasse eine tabellarische Zusammenstellung meiner Beobachtungsergebnisse folgen.

Nr. der Quelle n. Schardt Quellverzeichnis	Entfernung v. Tunnelportal in km	Emanationswert i. Macheschen Einheit.	Charakter der Emanation	Zeit zwischen Füllung und Beobachtungsbeginn	Quellgruppe und Gestein
N 2	0,132	1,51	(*Th*, *R*)		Gruppe I: Schwarze liassische Tonschiefer. (Mittlere Aktivität der Gruppe = 0,78.)
N 4	0,183	0,41	*Th*, *R*		
N 5	0,584	0,62	*Th*, *R*		
N 7	0,799	0,58	*Th*, *R*		
	2,250	0,22	*Th*, *R*		Gruppe IIa: Glimmerschiefer, zum Teil kalkführend. Nach Schardt durch dynamische Einwirkung umgebildete Gesteine jurassischen Alters. (Mittlere Aktivität der Gruppe: 0,1.)
N 15	2,450	0,29	*Th*, *R*		
N 18	2,480	0,04	(*Th*, *R*)	4h	
N 24	2,681	0,09	*C*	6h	
N 27?	ca. 2,700	0	*Th*		
N 28	2,820	0,18	*Th* (*R*)		
N 43	3,000	0	*Th*		
N 47	3,393	0,09	*C* (*R*)		
N 47 bis	3,453	0,03	*C*		
N 53	3,814	0,12	*Th*, *R*		Gruppe IIIa: Triaskalke. (Mittlere Aktivität: 0,15.)
N 54	3,912	0,17	*Th*, *R*		
N 55a	4,644	0,16	(*Th*)		
N 56 bis	4,962	0,45	*Th*		Gruppe IV: Sericite, vermutlich palaeozoisch. (Mittlere Aktivität: 0,43.)
N 57	5,038	0,41	*Th*, *R*		
N 65 bis	6,897	0,84	(*Th*, *R*)		Gruppe V: Leonegneiß.
N 73	7,220	0,28	*Th*		Gruppe IIIb: Triaskalk.
N 76	7,943	1,45	*Th*, *R*		Gruppe V: Leonegneiß. (Mittlere Aktivität der Gruppe V: 0,90.)
N 85	8,516	1,09	*R*		
N 92	8,625	0,68	*Th*, *R*		
N 101	9,058	0,45	*Th*, *R*		
N 105	9,409	(0,07)	*Th*		Gruppe IIIb: Triaskalk. (Mittlere Aktivität d. Gruppe: 0,13.)
N 106	9,537	0,04	(*R*)	5,5h	
N 116 F	9,844	0,67	(*Th*) *R*		Gruppe IIb: Gestein nach Schardt, denen der Gruppe IIa äquivalent. (Mittlere Aktivität der Gruppe ohne Quelle N 89 II: 0,78.)
N 123	9,950	0,64	*Th*, *R*		
N 89 II	10,053	0,05	*C*		
N 126	10,068	1,01	*Th*, *R*		
N 127	10,147	0,81	*Th*, *R*		
S 40	4,399	0,94	(*Th*) *R*	8,5h	Gruppe VI: Große Quellen der Südseite aus den Quellenspalten im Antigoriogneiß. (Mittlere Aktivität der Gruppe VI ohne Quelle S 8: 1,06.)
S 34	4,353	1,53	*R*	8,0h	
S 8	3,868	0,29	*R*	6,0h	
S 9	3,861	1,30	*R*	12h 6h	

Bemerkungen: N 27? Während des Durchbrausens erhöhter Voltfall, entsprechend $\varepsilon = 0{,}29$. Später kein Unterschied mehr gegen Freiluft.

N 43. Während des Durchbrausens $\varepsilon = 0{,}18$. Später kein Unterschied gegen Freiluft.

Bei Quelle N 89 II und S 8 wurde das Wasser zwischen Fels und Flasche stark durchlüftet. S 9: Mittel aus zwei Versuchen.

Quellgruppen, nach der Höhe ihrer Aktivität geordnet.

Gruppe	Mittlerer Emanationswert	Gestein
VI	1,06	Antigoriogneiß.
V	0,90	Leonegneiß.
IIb	0,78	Mittlerer Komplex der metamorphen Juraschichten.
I	0,78	Liassische Tonschiefer.
IV	0,43	Palaeozoische Gesteine.
IIIa u. b	0,14	Triaskalke.
IIa	0,1	Nordwestlicher Komplex der metamorphen Juraschichten.

Aus den Tabellen und der beigegebenen graphischen Darstellung ergibt sich, daß gleichzeitig mit dem Gestein der Quellwege der Emanationswert des Quellwassers wechselt. Dieser Zusammenhang ist ein so eklatanter, daß jeder weitere Kommentar sich erübrigt.

Unaufgeklärt bleibt einstweilen der Gegensatz zwischen den Gruppen IIa und IIb, die aus identifizierten Schichtkomplexen entspringen.

Eine interessante Einzelheit bietet noch Gruppe I: Quelle N 2 erhebt sich mit einem Emanationswerte = 1,5 zur Höhe der stärksten Gneißaktivitäten. Es liegt die Annahme nahe, daß sie von den verwitterten und daher nach den Elster-Geitelschen Beobachtungen besonders stark aktiven Gesteinen der Erdoberfläche influenziert ist, die ihr am meisten genähert sind.

Ein Zusammenhang zwischen der Aktivitätshöhe und den sonstigen Eigenschaften der Quellen (Temperatur, Mineralisierung usw.) ließ sich einstweilen nicht feststellen. Ebenso wenig läßt sich ein Zusammenhang zwischen Gesteinsbeschaffenheit und Charakter der Emanation erkennen. Die Quellen mit schwachem Emanationsgehalte zeigen im allgemeinen das Thoriumsymptom deutlicher wie die stärkeren. Demgemäß tritt dasselbe am schönsten in den Gruppen III und IIa auf. Mit steigendem Emanationsgehalte überwiegt das Radiumsymptom im allgemeinen mehr und mehr.

(Eingegangen 9. Juni 1905.)

Über das Leuchten von Gasen an radioaktiven Substanzen.

Von **J. Stark.**

Über den Ursprung des Linien- und Bandenspektrums der Gase läßt sich folgende Arbeitshypothese [1]) aufstellen. Das Bandenspektrum kommt zur Emission bei der Wiedervereinigung von positiven Restatomen mit negativen Elementarquanten, indem sich die gegenseitige potentielle Energie der sich vereinigenden geladenen Teilchen ganz oder zum Teil in elektromagnetische Strahlungsenergie verwandelt. Das Linienspektrum hat zum Träger die positiven Atomionen und kommt zur Emission bei deren Zusammenstoß mit anderen Teilchen infolge der thermischen Bewegung im Gase. Bei konstanter Zahl von Wiedervereinigungen in der Zeiteinheit ist die Intensität des Bandenspektrums unabhängig von der mittleren Temperatur; diejenige des Linienspektrums ist bei niedriger Temperatur sehr klein, wächst aber rasch mit steigender Temperatur.

Aus der vorstehenden Hypothese lassen sich nachstehende Folgerungen ziehen. Insofern in einem Gase Ionisierung und Wiedervereinigung statt hat, muß das Gas unabhängig von der Art des Ionisators auch bei niedriger mittlerer Temperatur das Bandenspektrum zur Emission bringen. Durch die von einer radioaktiven Substanz ausgehenden Strahlen, insbesondere die stark absorbierbaren α-Strahlen wird das Gas in unmittelbarer Nähe der Substanz ionisiert und muß darum hier Licht aussenden. In dem ausgesandten Licht muß bei spektralanalytischer Untersuchung das Bandenspektrum überwiegen. Je stärker die Ionisierung des Gases ist, desto intensiver muß das ausgesandte Licht werden; bei großer Ionisation muß auch das menschliche Auge das Leuchten der Gase an radioaktiven Substanzen wahrnehmen.

In der Tat haben Sir William und Lady Huggins [2]) beobachtet, daß ein starkes Radiumpräparat in Luft mit einer Hülle schwachen Leuchtens überzogen ist. Bei dessen spektroskopischer und

---

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902, 445. Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra, Ann. d. Phys. **14**, 524, 1904. Über zwei Linienspektra des Quecksilbers, Ann. d. Phys. **16**, 511, 1905. L'origine des spectres électriques des gaz, Mém. du vol. „Les électrons", Gauthier-Villars, Paris 1905.

2) Sir William und Lady Huggins, Proc. Roy. Soc. **72**, 196, 409, 1903.

spektrographischer Analyse fanden sie das Bandenspektrum von Luft (Stickstoff). Und W. Marckwald und K. Herrmann[1]) wiesen neuerdings mit Hilfe der photographischen Platte nach, daß die Luft in der Nähe starker Radiotellurpräparate Licht aussendet; die Lichtintensität war in diesem Falle nicht so groß, daß sie mit dem Auge empfunden werden konnte.

Da nach unserer Theorie das Leuchten im Gase sitzt, so muß seine Intensität pro Volumeneinheit geringer werden, wenn der Druck des Gases und damit die Absorption der ionisierenden Strahlen und die Zahl der Wiedervereinigungen verringert wird. In der Tat konnten W. Crookes und J. Dewar[2]) feststellen, daß im Vakuum jenes Leuchten an Radiumverbindungen nicht wahrnehmbar ist. Ebenso finden Marckwald und Herrmann, daß eine Erniedrigung des Druckes auf etwa 20 mm das photographisch nachweisbare Leuchten der Luft an Radiotellur stark schwächt.

Es lassen sich aus unserer Arbeitshypothese noch weitere Folgerungen ziehen; diese sind bis jetzt experimentell noch nicht geprüft. Das Spektrum des Leuchtens in der Gasatmosphäre um eine radioaktive Substanz muß immer dasjenige des betreffenden Gases sein. Wird ferner bei konstanter Dichte die mittlere Temperatur des schwach fluoreszierenden Gases an einer radioaktiven Substanz über diejenige der Rotglut erhöht, so muß das Gas oder der Dampf an der radioaktiven Substanz das Linienspektrum in wachsender Intensität emittieren Dank der Gegenwart positiver Atomionen. Bei Abwesenheit der ionisierenden Substanz, also bei Abwesenheit positiver Atomionen wird das Gas, obwohl auf die gleiche Temperatur erhitzt, nicht das Linienspektrum emittieren. Zu diesem Versuch dürfte sich Quecksilberdampf in Quarzglas eignen.

Insofern die Emission des Banden- und Linienspektrums eines Gases lediglich durch die Gasionen bedingt ist, müssen alle vorstehenden Folgerungen auch für den Fall gelten, daß das Gas nicht durch die Strahlen radioaktiver Substanzen, sondern durch andere Ionisatoren, beispielsweise durch ultraviolette oder Röntgenstrahlen ionisiert wird. Nur wird im letzteren Falle die Intensität des Leuchtens im ionisierten Gase sehr klein sein entsprechend der sehr kleinen Ionisierungsstärke.

1) W. Marckwald und K. Herrmann, Verh. d. D. Phys. Ges. 7, 227, 1905.

2) W. Crookes und J. Dewar, Brit. Ass. 1903.

Göttingen, im Juni 1905.

(Eingegangen 24. Juni 1905.)

Berichte.

Die neuere Forschung über die Physik der Fluoreszenz.

Von **Edward L. Nichols.**

Als Lommel im Jahre 1876 die Behauptung aufstellte, daß das Stokessche Gesetz bei strenger Auslegung nicht für alle fluoreszierenden Substanzen gültig sei, rief er damit eine lange Diskussion über die Gültigkeit dieses Gesetzes wach, welche während eines vollen Jahrzehnts das lebhafteste Interesse der Physiker in Anspruch nahm und scheinbar zu einem Abschluß gelangte durch die ausgedehnten und überzeugenden Versuche, welche Stenger im Jahre 1886 veröffentlichte. Stenger fand die Behauptung Lommels hinsichtlich der Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes bestätigt, gleichviel ob er nach der Hagenbachschen Methode die freie Oberfläche der Fluoreszenzflüssigkeit beleuchtete, oder ob er die Lommelsche Methode der streifenden Inzidenz durch die Gefäßwand benutzte, oder ob er nach der Methode von Lubarsch ein fluoreszierendes Okular verwandte. Wenn auch unter der Mehrzahl aller Beobachter betreffs der Genauigkeit der Lommelschen Beobachtungen Übereinstimmung herrschte, so kann die Frage doch nicht als endgültig gelöst bezeichnet werden. Die Schwierigkeit einer Feststellung dieses Streitpunktes auf Grund der derzeit angewandten Methoden und die Ursache für die widerstreitenden Ergebnisse, welche erhalten worden sind, werden zutage treten, wenn wir die neueren Forschungen über diesen Gegenstand betrachten werden.

Von der Veröffentlichung der Stengerschen Arbeit (1886) bis zum Ende des Jahrhunderts wurde der Frage nach der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes nur wenig Aufmerksamkeit zuteil. Indessen wurde während dieses Zeitraums manch wichtiger Beitrag zu unserer Kenntnis der Fluoreszenz geleistet, hauptsächlich durch die Arbeiten von Wiedemann und Schmidt, in deren Händen die Methode der Erregung durch Kathodenstrahlen wichtige Ergebnisse lieferte. Eine Gesamtübersicht über ihre Arbeiten findet sich in der Wiedemann-Festschrift 1902.[1]) — Im Jahre 1894 zeigte Buckingham[2]), daß die

1) Wiedemann, Erlanger Festschrift, 1902.

2) Buckingham, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 129.

Fluoreszenz von Elektrolyten in bestimmter Weise mit der Dissoziation zunimmt. O. Knoblauch[1]) stellte im Jahre 1895 durch zahlreiche sorgfältige quantitative Messungen die Tatsache fest, daß die Fluoreszenz von Lösungen der Intensität der Erregung proportional ist. Er beobachtete auch die Verschiebung der Fluoreszenzbande gegen das rote Ende des Spektrums hin bei zunehmendem Brechungsindex des Lösungsmittels. Im gleichen Jahre beschrieb Kreutz den Verlust des Fluoreszenzvermögens im Falle von Steinsalz und Fluorit infolge von Erwärmung und zeigte, daß dieses Vermögen wieder erlangt werden kann, wenn die Substanzen der elektrischen Entladung ausgesetzt werden.

Im folgenden Jahre (1896) veröffentlichten Wiedemann und Schmidt[2]) ihre erste Untersuchung über die Fluoreszenz der Dämpfe von Natrium und von Kalium und wiesen auf die innige Beziehung zwischen den Absorptionsspektren und den Fluoreszenzbanden dieser Dämpfe hin. Im gleichen Jahre machte Spies[3]) die ersten Beobachtungen über die Erzeugung von Fluoreszenz mittels der Radioaktivität von Uranverbindungen. Sohncke[4]) (1896) untersuchte die Fluoreszenz von Kristallen hinsichtlich der Polarisation des Fluoreszenzlichtes. Er fand, daß die Fluoreszenz einfachbrechender Kristalle in allen Fällen unpolarisiert war, daß diejenige doppeltbrechender Kristalle, so weit er solche untersucht hatte, polarisiert war. Schmidt[5]) stellte im Jahre 1896 die Tatsache fest, daß die Bildung fester Lösungen die Erregung der Fluoreszenz ganz besonders begünstigt, und daß man sagen kann, daß die Fluoreszenz allen Stoffen gemeinsam sei, wenn dieselben in feste Lösung übergeführt werden.

1897 beschrieb Burke[6]) die Wirkung der Fluoreszenz auf Uranglas, welche sich in einer Steigerung des Absorptionsvermögens äußert. Schmidt[7]) stellte weitere Untersuchungen über die Polarisation des Fluoreszenzlichtes in Kristallen an. Dabei fand er eine Reihe von Fällen, in welchen doppelbrechende Kristalle unpolarisiertes Fluoreszenzlicht aussandten. Die gleiche Erscheinung fand er bei Glas unter Druck und bei Schwefelkohlenstoff, der durch die Einwirkung eines

1) Knoblauch, Akad. d. Wiss., Krakau 1895, 118.
2) Wiedemann und Schmidt, Wied. Ann. 57, 447.
3) Spies, Ber. d. Phys. Ges., Berlin 15, 101.
4) Sohncke, Wied. Ann. 58, 417,
5) Schmidt, Wied. Ann. 60, 740.
6) Burke, Phil. Trans. 191 (A), 87.
7) Schmidt, Wied. Ann. 68, 779.

elektrischen Feldes doppelbrechend gemacht wird. Schincaglia[1]) bestätigte im Jahre 1899 diese Schlußfolgerungen Schmidts insofern, als er fand, daß künstlich hergestellte Mineralien niemals polarisiertes Fluoreszenzlicht aussandten. Er schrieb die polarisierte Fluoreszenz der natürlichen Kristalle unsymmetrisch verteilten Verunreinigungen zu.

Von den sonstigen wichtigen Beobachtungen über Fluoreszenz, welche während der letzten Jahre des 19. Jahrhunderts gemacht wurden, sind die folgenden zu nennen: Becquerel[2]) beobachtete die Fähigkeit des Radiums, die zuvor durch Erwärmung vernichtete Thermolumineszenz des Flußspats wieder herzustellen. Mourelo[3]) beobachtete die Erregung von Strontiumsulfid durch seine eigene Lumineszenz, eine Beobachtung, deren Bedeutung für das Stokessche Gesetz auf der Hand liegt. De Hemptinne[4]) stellte die Tatsache fest, daß die Tribolumineszenz wesentlich eine Erscheinung an Kristallen ist. Cusack[5]) zeigte, daß für die Lumineszenz eine Temperatur maximaler Aktivität besteht, und bestimmte dieselbe in gewissen Fällen. Trowbridge und Burbank[6]) beschrieben die Wiederherstellung des Fluoreszenzvermögens beim Flußspat, welches durch Erhitzung vernichtet worden war, durch die Einwirkung der elektrischen Büschelentladung.

Zwischen 1900 und 1905 veröffentlichte Untersuchungen.

Beziehung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Die vorherrschende Ansicht, daß sich die Phosphoreszenz von der Fluoreszenz nur dadurch unterscheide, daß in ersterem Falle die Wirkung die Erregung um einen merklichen Zeitraum überdauere, ist durch zahlreiche Beobachtungen über die Farbenverschiedenheit zwischen dem Fluoreszenzlicht und dem Phosphoreszenzlicht derselben Substanz in Frage gestellt worden. Diese Erscheinung hat Goldstein[7]) in schöner Weise veranschaulicht: er ließ die leuchtende Substanz senkrecht durch den Weg der Kathodenstrahlen in einer Vakuumröhre fallen. Wenn die Substanzen nur Fluoreszenz zeigten, so verschwand das Licht, sobald der Körper aus dem Strahlengange heraustrat. Bei

1) Schincaglia, Cim. (4) 10, 212.
2) Becquerel, C. R. 129, 912.
3) Mourelo, C. R. 128, 557, 1899.
4) De Hemptinne, Ann. Soc. Scientif. de Bruxelles 24 (1899).
5) Cusack, Nature 56. 102.
6) Trowbridge and Burbank, Phil. Mag. 45, 100, 1898.
7) Goldstein, Berl. Ber. 1900, 818.

Materialien, welche auch phosphoreszent waren, blieb es bestehen, bis ein tiefer gelegener Teil der Röhre erreicht wurde. Goldstein fand, daß im allgemeinen die Fluoreszenz in Farbe von der Phosphoreszenz verschieden war. Verschiedene Verbindungen der Elemente *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Co*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Al*, *Zr*, *Mg*, *Be*, *Zn* und *Cd* zeigten ein blaues

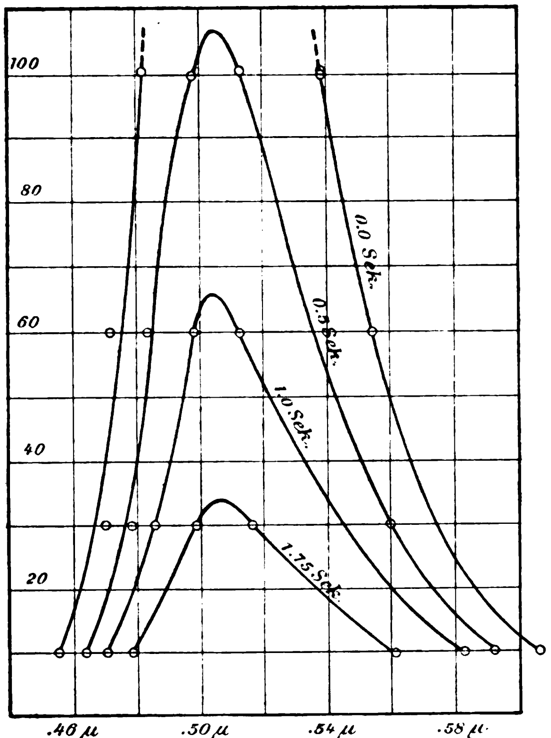
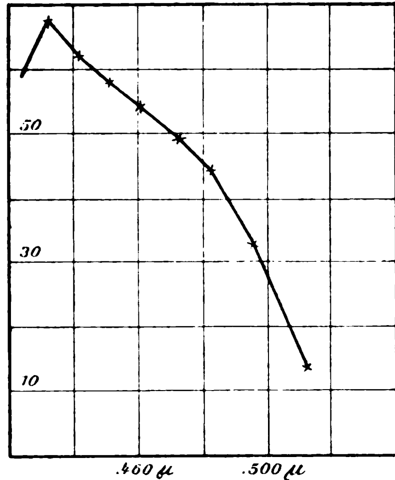


Fig. 1.

oder violettes Fluoreszenzlicht. Geringe Beimengungen von *Cu*, *Cr*, *Mn*, *U*, *Ni*, *Co*, *Pb*, *Ce*, *La*, *Y*, *E*, *Pr* oder *Nd* veränderten die Fluoreszenzfarbe und verursachten eine Phosphoreszenz, welche bei einer kleinen, genau bestimmten Menge der Beimengung ein Maximum erreichte. Diese Wirkung schrieb er, in Übereinstimmung mit der früher von Schmidt entwickelten Theorie, der Bildung einer festen Lösung zu. Auf die von Goldstein beschriebene Erscheinung wird durch die jüngsten Untersuchungen von Lenard und Klatt[1]) Licht geworfen.

1) Lenard und Klatt, Ann. d. Phys. (4) **15**, 225, 425, 633.

Diese Forscher haben gezeigt, daß die Lumineszenz zahlreicher phosphoreszierender Gemische aus zwei oder mehreren Banden besteht, und daß gewisse Banden weit langsamer abklingen als andere. Das Goldsteinsche Resultat würde danach so auszulegen sein, daß die schnell abklingende Lumineszenz, welche als Fluoreszenz erscheint, dem Lösungsmittel, die langsam abklingende dem gelösten Material zuzuschreiben wäre. Die Hinzufügung des letzteren modifiziert die Fluoreszenz der Substanz, denn während der Erregungsperiode sind beide Banden vorhanden. Wir erkennen als Phosphoreszenz das Licht der langsam ab-



Fluoreszenz der Sidot Blende (ultraviolette Erregung)

Fig. 2.

klingenden Bande. Dasselbe wird sich in Farbe von der Fluoreszenz des Lösungsmittels für sich allein unterscheiden und ebenso von der Fluoreszenz der Lösung. Letztere setzt sich nämlich aus zwei oder vielleicht auch aus mehreren getrennten Komponenten zusammen.

Nach einer abweichenden Methode haben Nichols und Merritt[1]) den Gegenstand in ihren neueren Untersuchungen über die Lumineszenz der Sidotblende angegriffen. Spektrophotometrische Messungen der Fluoreszenz wie der Phosphoreszenz dieses Materials nach Erregung durch Licht verschiedener Wellenlängen zeigten das Vorhandensein der grünen Bande, welche Lenard und Klatt beschrieben haben, sowie

1) Nichols and Merritt, Phys. Rev. **20**, 120.

auch mindestens einer der violetten Banden, welche die genannten Forscher gefunden hatten. Um die letzteren zu erregen, war ultraviolettes Licht einer Funkenentladung zwischen Elektroden aus Zinn oder Zink erforderlich. Dagegen konnte die grüne Bande durch Licht des sichtbaren Spektrums erregt werden. Die Kurven für die grüne Bande, beobachtet 0,5 Sek., 1,0 Sek. und 1,75 Sek. nach Beendigung der Erregung, sind in Fig. 1 wiedergegeben. Fig. 2 zeigt die von ultraviolettem Licht erregte Fluoreszenz.

Wurde der Schirm der Wirkung der X-Strahlen ausgesetzt, so zeigte er während der Erregung eine bläulich-grüne Fluoreszenzfarbe, ähnlich wie sie Goldstein bei vielen seiner Substanzen beobachtet hat. Die Messung mit dem Spektrophotometer während der Erregung zeigte, daß im Fluoreszenzspektrum die violette Bande (bezw. Banden) an Intensität überwog; dagegen bestand die Phosphoreszenz, nach Verlauf einer Sekunde beobachtet, nur aus Licht der grünen Bande. Zum vollständigen Verständnis der von Goldstein und von Lenard und Klatt beobachteten Erscheinungen muß man sorgfältige spektrophotometrische Messungen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz der in Frage kommenden Mischungen oder festen Lösungen ausführen und die bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlängen, mit X-Strahlen, mit Kathodenstrahlen und mit den dunklen Strahlen des Radiums erhaltenen Ergebnisse miteinander vergleichen.

Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen.

Zu den ersten Anwendungen, welche die flüssige Luft erfahren hat, gehört die Beobachtung des Einflusses tiefer Temperatur auf die Lumineszenz. Dewar[1]) zeigte, daß zahlreiche organische Stoffe, welche bei gewöhnlichen Temperaturen eine Phosphoreszenzfähigkeit nicht besitzen, solche durch Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft erwerben. Solche Substanzen lassen sich zweckmäßig in drei Klassen teilen: 1. solche, deren Lumineszenz durch Abkühlung gesteigert wird; 2. solche, welche bei gewöhnlicher Temperatur lumineszieren, welche jedoch diese Fähigkeit beim Sinken der Temperatur ganz oder zum Teil einbüßen; 3. solche, deren Verhalten durch Abkühlung nicht merklich beeinflußt wird. Die anorganischen phosphoreszierenden Sulfide scheinen der zweiten Klasse anzugehören; organische Substanzen, soweit sie einer Erregung zur Lumineszenz fähig sind, fallen in die Klassen 1 und 3.

1) Dewar, Proc. Roy. Soc. 5, 340. — Proc. Chem. Soc. 10, 171.

Nichols und Merritt[1]) haben vorläufige Untersuchungen über die Lumineszenz zahlreicher Körper, von denen die meisten in der Dewarschen Aufzählung nicht enthalten sind, bei tiefer Temperatur angestellt. Ihre Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die zu untersuchende Substanz befand sich in einer offenen Glas- oder Porzellanschale, und es wurde direkt flüssige Luft auf dieselbe gegossen. Zur Erregung wurde das Licht der Entladung zwischen Magnesiumelektroden benutzt. Die Fluoreszenz wurde während des Übergangs des Funkens beobachtet und die Phosphoreszenz unmittelbar nach Unterbrechung des elektrischen Stromkreises. Das Licht mußte in manchen Fällen vor dem Auftreffen auf die zu untersuchende Substanz durch Glas gehen; hierdurch wurde die Möglichkeit gegeben, in roher Weise zu bestimmen, ob die sichtbaren oder die ultravioletten Strahlen wirksam waren. Jede Substanz wurde ebenfalls bei Zimmertemperatur untersucht, und in vielen Fällen wurde auch Erregung mittels X-Strahlen angewandt. 35 Substanzen, welche in Tabelle I zusammengestellt sind, zeigten bei der Temperatur der flüssigen Luft weder Phosphoreszenz noch Fluoreszenz.

Tabelle I.

Substanzen, welche bei —186° C weder Phosphoreszenz noch Fluoreszenz zeigen.

Diese Substanzen sind auch bei gewöhnlicher Temperatur inaktiv.*)

Acetessigester, Kupfersalz desselben,
Acetonitril,
Alizarin[1]),
Ameisensäure, Kupfersalz derselben,
Amidoazobenzol[1]),
Ammoniak (verflüssigtes Gas in Glasröhren),
Arsenik, As_2O_5 (schwache Fluoreszenz bei —186° mit X-Strahlen),
Arsensulfid, As_2S_3[1]),
Äther,
Äthylen (verflüssigtes Gas in Glasröhren),
Azobenzen[1]),
Chinin[1]),
Didym (wässrige Lösung),
Dinitrophenol,
Eosin, Natriumsalz desselben (fest),
Fluorescein (fest),
Goldchlorid (Lösung),
Guttapercha,
Indigo[1]),
Jodol,
Magnesiumoxyd,

*) Die mit [1]) bezeichneten Substanzen wurden auch mit X-Strahlen untersucht und inaktiv befunden.

1) Nichols and Merritt, Phys. Rev. 18, 355.

Nickelcyanid,
Nickelsulfat,
Phenanthrachinon [1]),
Phenyljodid,
Phenylsenföl,
Pinin (laevo),
Pinin (dextro),
Preußisch Blau,
Quecksilbercyanid,
Selen (amorph),
Schwefeldioxyd (verflüssigtes Gas in Glasröhren),
Thoroxyd (weiß),
Triphenylguanidin,
Vanillin.

Drei von diesen Substanzen, nämlich Ammoniak, Schwefeldioxyd und Äthylen im gefrorenen Zustande, befanden sich in Glasröhren, und es besteht die Möglichkeit, daß die zu ihrer Erregung erforderlichen ultravioletten Strahlen dadurch ferngehalten wurden. Andere Substanzen, 62 an der Zahl, zeigten bei tiefer Temperatur zwar Phosphoreszenz, doch wurde beobachtet, daß sie keine Fluoreszenz aufwiesen. Diese Substanzen sind in der Tabelle II aufgeführt. Indessen wäre zu bemerken, daß das Kriterium für die Fluoreszenz ein unvollkommenes ist. Das Fluoreszenzlicht konnte neben dem von der Oberfläche der Substanz reflektierten Licht nur in den Fällen wahrgenommen werden, wo es kräftig genug war, um sich durch eine Farbenänderung kund zu geben. Es besteht sonach Grund zu der Annahme, daß, falls die Erregung durch unsichtbare Strahlung bewerkstelligt worden wäre, daß sich dann die Lumineszenz dieser Substanzen während der Erregung ebenso gut hätte nachweisen lassen wie hinterher.

Die Intensität der Fluoreszenz bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde mit dem bloßen Auge geschätzt und ist in der Tabelle nach einer willkürlichen Skala angegeben. Die hellste beobachtete Lumineszenz wurde mit 5 bezeichnet, und die am wenigsten helle mit 1. Eine Phosphoreszenz, welche man mehrere Minuten lang unterscheiden konnte, wurde ebenfalls mit 5 bezeichnet, während die Zahl 1 eine Dauer von nur 1 bis 2 Sekunden anzeigt. Andere Farben des Phosphoreszenzlichtes als weiß sind in jedem Einzelfalle beschrieben. Weiter ist die Wirkung von X-Strahlen, sofern diese Erregerquelle angewandt wurde, in einer besonderen Kolumne angegeben.

Tabelle III enthält eine Liste von zehn Substanzen, welche bei tiefen Temperaturen eine Fluoreszenz aufweisen, die hinreichende Intensität besitzt, um neben dem erregenden Licht beobachtet zu werden, welche aber keine Phosphoreszenz zeigen von einer Dauer, welche hinreichen würde, dieselbe ohne Hilfe des Phosphoroskops nachzuweisen.

Tabelle II.

Substanzen, welche bei —186° zwar Phosphoreszenz, aber keine Fluoreszenz zeigen.

	18° C Intensit.	Verhalten bei —186° C			
		Intensität	Dauer	Farbe	*X*-Strahlen
Acetamid	0	1	—	blau	0
Acetophenon	0	3	4	grünlich	*Ph* (3)
Albumin (Ei)	0	3	—	grünlichgelb	—
Albumin (Blut) . . .	0	1	—	—	—
Alkohol (absolut) . . .	0	2	2	—	—
Amylacetat	0	3	1	—	—
Anthrachinon	0	4	1	gelb	0
Anthrachinon, alkoholische Lösung	0	4	4	bläulichweiß	—
Antipyrin	0	2	3	—	*Ph* (2)
Arsenik, As_2O_3	0	1	1	—	0
Arsenik, As_2O_3, glasig .	0	2	—	—	0
Arsenik, As_2S_3	0	Spur	—	—	0
Asparagin	1	3	3	bläulich	0
Benzaldehyd	0	1	4	—	*Ph* (1)
Benzophenon	0	3	2	—	*Ph* (2)
Camphor	0	1	—	—	0
Carbostyril	0	3	2	—	0
Caseïn	0	1	—	bläulich	—
Cetylalkohol	0	5	4	bläulich	—
Chinin (Alkaloid) . . .	0	3	2	—	0
Chininsulfat (fest) . .	0	3	2	—	0
Chinolin	0	2	3	—	0
Cumarin	0	1	2	—	—
Diogen	0	1	1	—	—
Erythrit	0	3	2	—	—
Essigsäure	0	2	4	blaugrün	—
Eukalyptol	0	schwach	—	—	0
Fuselöl	0	3	3	—	—
Glukose	0	2	3	—	—
Hydroazobenzol . . .	0	1	2	grünlich	0
Hydrochinon	0	3	3	grünlich	—
Limonen (dextro) . . .	0	1	1	—	—
Malachitgrün (Leukoverbindung)	0	3	3	grünlich	—
Menthol	*Fl* (Spur)	3	3	—	0
Metakarbol	2	5	3	grün	—
Methylaminhydrochlorid	0	3	3	—	0
Metol Hauff	0	4	1	blau	—
Myricilalkohol	*Fl* (Spur)	5	3	blau	—

	18° C Intensit.	Verhalten bei —186° C			
		Intensität	Dauer	Farbe	X-Strahlen
Naphthalin	0	1	—	—	*Fl* (1)
Palmitinsäure	0	4	3	grün	—
Phenanthren[1]) (alkoholische Lösung)	0	5	4	grün	—
Phenolphthalein (alkoholische wässrige Lösg.)	0	3	3	—	0
Phenolphthalein (alkoholische Lösung)	0	3	3	blau	—
Phenylessigsäure	0	5	3	weiß	*Ph* (3)
Phenylpropionsäure	*Fl* (Spur)	1	—	—	—
Phenylthiocarbamid	0	1	2	—	—
Phenylthiomethan	0	1	2	—	0
Phosphorpentoxyd	1	3	3	—	—
Phthalsäure	2 gelbl.	3	2	grünlichgelb	*Ph* (3)
Phthalsäureanhydrid	2 grünl.	3	2	grünlich	*Ph* (1)
Phthalsäure (iso-)	1 bläul.	4	3	blau	0
Phthalsäure (tere-)	0	5	4	blau	0
Piperiden	0	5	3	grünlich	0
Pyridin	0	1	—	—	—
Pyrokatechin	1	5	4	grünlich	—
Salicylsäure	*Fl* (Spur)	1	3	—	*Ph* (1)
Thiocarbanalid	0	1	—	—	—
Thioharnstoff	0	schwach	—	—	0
Thiophen	0	3	2	—	0
Tolidol (Pfabe)	0	4	3	bläulich	—
Wasserstoffsuperoxyd	0	2	3	—	—
Zitronensäure	1	3	3	grünlich	—

1) Wegen festen Phenanthrens siehe Tabelle IV.

Tabelle III. Substanzen, welche bei tiefen Temperaturen Fluoreszenz, aber keine Phosphoreszenz zeigen.

	18° C Intensität	Verhalten bei —186° C		
		Intensität	Farbe	X-Strahlen
Acridin	0	4	grün	—
Carbazol	2	3	blauviolett	0
Cyanin (alkoholische Lösung)	0	4	rot	—
Eikonogen	0	3	purpur	*Fl* (1)
Fuchsin (alkohol. Lösung)	0	3	rot	—
Naphthoesäure	3	5	blau	—
Piperin	0	5	blau	—
Urannitrat	Durch Kälte unverminderte Fluoreszenz			
Uranoxyd (gelb)	0	3	grünlich	—
Uranylfluoridfluorammonium	4	4	grün	—

Eine Liste derjenigen Substanzen, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft eine Fluoreszenz zeigten, die neben dem erregenden Licht zu beobachten war, und außerdem eine ohne Hilfe des Phosphoroskops wahrnehmbare Phosphoreszenz aufwiesen, ist in der Tabelle IV gegeben.

Tabelle IV.

Substanzen, welche bei —186° C sowohl Phosphoreszenz als auch Fluoreszenz zeigen.

		18° C Intensität	Verhalten bei —186° C Intensität	Dauer	Farbe
Acetessigsäure	*Ph*	0	3	3	weiß
	Fl	0	1	—	bläulich
	X	0	0	—	—
β-Acetnaphthalid	*Ph*	0	3	3	gelb
	Fl	2	3	—	purpur
	X	—	—	—	—
Acridinsulfat (Lösung)	*Ph*	0	1	2	—
	Fl	0	1	—	—
	X	—	—	—	—
Anissäure	*Ph*	1	5	2	blau
	Fl	1	3	—	blau
	X	—	—	—	—
Anthracen	*Ph*	0	1	3	weiß
	Fl	4	4	—	blau
	X	Spur	Spur	—	—
Anthranol	*Ph*	0	3	1	gelb
	Fl	0	4	—	zitronengelb
	X	—	—	—	—
Benzoesäure	*Ph*	1	3	3	grün
	Fl	0	3	—	blau
	X	*Fl* (Spur)	*Ph* (4)	4	—
Benzoesaures Calcium	*Ph*	1	3	3	blau
	Fl	0	3	—	blau
	X	Spur	*Ph* (4)	—	weiß
Chininsulfat (wäss. Lösg.)	*Ph*	0	3	—	—
	Fl	4	4	—	blau
	X	—	—	—	—
Dianthracen	*Ph*	0	3	2	gelb
	Fl	2	4	—	blau
	X	—	—	—	—
Dimethylanthracen	*Ph*	0	1	3	—
	Fl	Spur (?)	2	—	grünlich
	X	—	—	—	—

		18° C Intensität	Verhalten bei —186° C Intensität	Dauer	Farbe
Diphenylmethan	*Ph*	0	5	4	grünlichgelb
	Fl	3	3	—	purpur
	X	0	0	—	—
Imogen	*Ph*	0	1	—	—
	Fl	Spur (?)	4	—	violett
	X	—	—	—	—
Mellit	*Ph*	2	3	1	purpur
	Fl	2	4	—	purpur
	X	0	schwach	—	—
Mellitsäure	*Ph*	Spur	5	3	bläulich
	Fl	0	3	—	blau
	X	—	—	—	—
Oxalsäure	*Ph*	0	1	2	weiß
	Fl	0	2	—	violett
	X	—	—	—	—
Phenanthren	*Ph*	0	4	2	gelb
	Fl	2	4	—	blau
	X	2	3	—	—
Salicylsaures Methyl	*Ph*	0	1	2	—
	Fl	0	4	—	blau
	X	0	Spur	—	—
Stearinsäure	*Ph*	0	5	1	grün
	Fl	1	0	—	—
	X	—	—	—	—
Tetrachlorphthalsäure	*Ph*	0	3	2	—
	Fl	0	4	—	blau
	X	0	5 (*Fl*)	—	weiß
Triphenylmethan	*Ph*	0	3	4	weiß
	Fl	2	2	—	blau
	X	0	0	—	—

Wären diese Experimente unter solchen Bedingungen ausgeführt worden, daß die Gegenwart des erregenden Lichtes die Beobachtung der Fluoreszenz nicht gestört haben würde, so würden sich, wie auf der Hand liegt, diese vier Klassen auf drei reduzieren. Man würde wahrscheinlich finden, daß einige der in der Tabelle I und alle in Tabelle II aufgeführten Substanzen Fluoreszenz zeigen, und alle beobachteten Substanzen würden als inaktiv, fluoreszierend oder fluoreszierend und phosphoreszierend zu klassifizieren sein.

Im Verlauf dieser Experimentaluntersuchung, welche nur eine vorläufige Aufklärung des Gebietes liefern sollte, wurden zahlreiche interessante Erscheinungen beobachtet. Wenn man beispielsweise Benzoe-

säure erregte und dann plötzlich auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlte, so wurde ihr Licht gleich dem der von Pictet[1]), Lumiére[2]) und Trowbridge[3]) untersuchten Sulfide unterdrückt. Wurde diese Substanz indessen zuerst abgekühlt und dann erregt, so zeigte sie bei tiefen Temperaturen eine weit glänzendere Phosphoreszenz als bei Zimmertemperatur. In vielen Fällen veränderte sich die Farbe des Phosphoreszenzlichtes beim Abklingen des Effektes. In anderen Fällen wurde die Farbe durch die Temperatur modifiziert und in wieder anderen durch die Natur der erregenden Strahlen. Die merkwürdigsten einschlägigen Beispiele sollen hier angeführt werden.

β-Acetnaphthalid. — Die bei —186⁰ C anfänglich gelbe Phosphoreszenz geht beim Abklingen der Phosphoreszenz in Weiß über. Der gelbe Ton fehlt auch, wenn das erregende Licht durch Glas hindurchgegangen ist; die weiße Phosphoreszenz bleibt indessen bestehen.

Anissäure. — Bei tiefen Temperaturen geht die anfänglich sichtbare blaue Phosphoreszenz beim Abklingen der Phosphoreszenz in eine grünlichgelbe über. Bei höheren Temperaturen ist kein Blau in der Phosphoreszenz zu sehen, und gleichzeitig verschwindet die blaue Fluoreszenz, welche bei $—186^0$ C wahrnehmbar war.

Benzoesäure. — Die bei $—186^0$ C beobachtete blaue Fluoreszenz ändert sich bei etwas höheren Temperaturen in grünlichgelb. Das Maximum der Phosphoreszenz scheint bei einer Temperatur etwas oberhalb derjenigen der flüssigen Luft aufzutreten. Die Phosphoreszenz ist anfangs hellgrün und verliert diese Farbe beim Abklingen.

Benzoesaures Calcium. — Die Phosphoreszenz ist anfänglich hellblau und wird beim Abklingen sehr schnell weiß. Die bei $—186^0$ C beobachtete blaue Fluoreszenz hört bei ein wenig höherer Temperatur auf, und gleichzeitig verliert die Phosphoreszenz ihre anfängliche blaue Farbe.

Metacarbol. — Bei $—186^0$ C ist die Phosphoreszenz anfänglich ein leuchtendes Blau, wie das der Rotkelcheneier. Die Farbe verliert sich indessen schnell, wenn die Phosphoreszenz abfällt und hinterläßt nur ein verhältnismäßig schwaches, aber anhaltendes Weiß.

Metol Hauff. — Anfänglich blau. Nach Verlauf von etwa zwei Sekunden geht das Blau in Grün über und dieses hält viel länger an.

Myricilalkohol. — Bei $—186^0$ C ist die Phosphoreszenz leuchtend blau. Bei höherer Temperatur geht das Blau in ein

1) Pictet, C. R. **119**, 527.
2) Lumière, C. R. **128**, 549.
3) Trowbridge, Science (N. S.) **10**, 244.

schwächeres Weiß über, welches innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereiches wahrnehmbar ist.

Palmitinsäure. — Hellgrün, geht beim Abklingen der Phosphoreszenz in ein beständiges Weiß über.

Phenanthren (Alkoholische Lösung). — Hellgrüne Phosphoreszenz von langer Dauer, welche indessen beim Abklingen in Weiß übergeht. Der grüne Teil der Phosphoreszenz wird vernichtet, wenn das erregende Licht durch Glas hindurchgeht.

Piperin. — Hellgrünliche Phosphoreszenz. Ist das erregende Licht durch Glas hindurchgegangen, so ist der grünliche Schein nicht mehr zu sehen.

Pyrocatechin. — Hellgrün, geht schnell in bläuliches Weiß über.

Tetrachlorphthalsäure. — Die Fluoreszenz ist bei —186° C leuchtend blau wie Rotkelcheneier. Bei höheren Temperaturen wird sie gelb.

Alle diese Beobachtungen lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die in Frage stehenden Substanzen, gleich den von Lenard und Klatt und von anderen Forschern untersuchten anorganischen Salzen, mehr als eine Fluoreszenzbande besitzen, daß die einzelnen Banden verschiedene Abklingungszeiten besitzen, daß sie zu ihrer Erregung verschiedene Wellenlängen erfordern, und daß sie durch Temperaturänderungen in verschiedener Weise beeinflußt werden.

Über den Charakter der Fluoreszenzspektren.

Nach den Beschreibungen von Stokes, Becquerel und anderen früheren Beobachtern bestehen Fluoreszenzspektren aus einer oder mehreren breiten Banden, welche nach ihrer Farbe und ihrer relativen Intensität unterschieden werden. Solange die Beobachtungen mit dem gewöhnlichen Spektroskop angestellt wurden, war es nicht möglich, mehr als eine rohe Schätzung über die Lage des Maximums einer solchen Bande und ihrer Grenzen gegen das violette und das rote Ende des Spektrums hin zu erhalten. Die Einführung des Spektrophotometers hat uns indessen in die Lage versetzt, in betreff der hellsten dieser Banden eingehendere Aufschlüsse zu erhalten. Nichols und Merritt[1]) haben dieses Instrument benutzt, um die Spektren verschiedener fluoreszierender Lösungen und gewisser fester Körper zu untersuchen. Mit Hilfe dieses Instrumentes ist es möglich, eine Intensitätskurve zu entwerfen, aus welcher die Lage des Maximums und

1) Nichols and Merritt, Phys. Rev. 18, 403; 19, 18.

der Grenzen der Bande mit größerer Genauigkeit bestimmt werden können, als dies nach den bisher angewandten Methoden möglich war. Es ist bei solchen Messungen wesentlich, über eine Lichtquelle von konstanter Intensität und bekannter Zusammensetzung zu verfügen, und es ist in vielen Fällen wünschenswert, zur Erregung der Fluoreszenz monochromatisches Licht zu verwenden.

Der Apparat, den diese Beobachter für das Studium der fluoreszierenden Lösungen benutzten, ist in Fig. 3 wiedergegeben. Er bestand aus einem Lummer-Brodhunschen Spektrophotometer, vor dessen einem Spalt ein rechteckiger Glastrog (C) montiert war, welcher die fluoreszierende Lösung enthielt. Das Vergleichsspektrum wurde

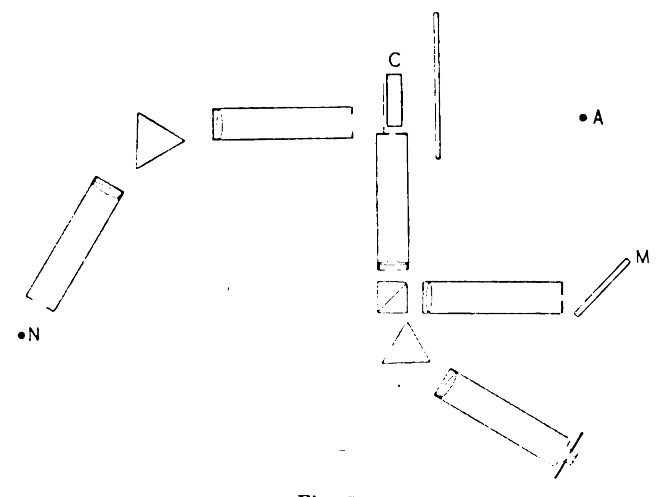


Fig. 3.

von einer Acetylenflamme (A) geliefert, deren Licht an der Oberfläche eines vor dem andern Spalt aufgestellten Blockes aus Magnesiumkarbonat (M) diffus reflektiert wurde. Die Erregung erfolgte durch eine Lichtquelle N, deren Licht durch ein großes Spektroskop ohne Okular dispergiert wurde. Dieses Spektroskop wurde so justiert, daß das Licht aus dem gewünschten Teil des Spektrums nach Durchgang durch einen Spalt in einem undurchlässigen Schirm in einer Richtung senkrecht zum Kollimator des Spektrophotometers auf die Flüssigkeit traf, deren Fluoreszenz beobachtet werden sollte. Um die Absorptionsverluste des erregenden Lichtes wie des Fluoreszenzlichtes auf ein Minimum zu reduzieren, waren der Schirm und der Spektrophotometerspalt gegen den Glastrog in der in Fig. 4 angegebenen Weise angeordnet.

Die Öffnung im Schirm war so angebracht, daß das erregende Licht in den Trog parallel der benachbarten Wandung und tunlichst nahe derselben eintrat. Eine Kante der Öffnung war so angeordnet, daß sie genau die Glaskante deckte, wie aus der Figur ersichtlich ist. Das Fluoreszenzspektrum wurde senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles beobachtet, und um das hellste Gebiet der Fluoreszenz ins Gesichtsfeld zu bringen, wurde die Vertikalebene des Kollimators so justiert, daß diejenige Flüssigkeitsschicht sichtbar wurde, welche zunächst derjenigen Trogfläche lag, durch die das erregende Licht eintrat. Die durchschnittliche Schichtdicke der Flüssigkeit, in welcher die Fluoreszenz erregt wurde, und die durchschnittliche Entfernung, welche das

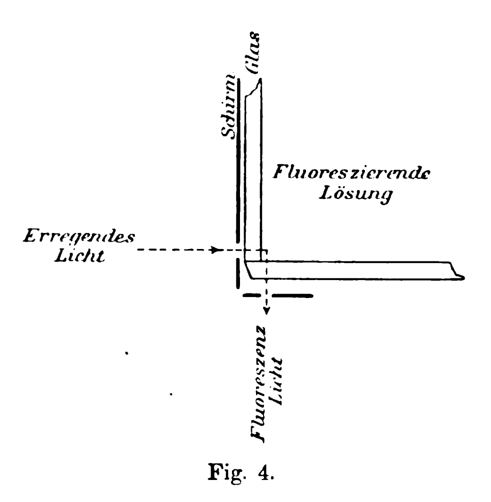


Fig. 4.

Fluoreszenzlicht in der Flüssigkeit zurücklegte, betrugen je etwa 0,55 mm. Als erregende Lichtquelle diente für gewöhnlich ein Nernstkörper, doch wurde derselbe in einigen Fällen durch eine Quecksilberlampe oder einen elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden in Luft ersetzt. Bei der Untersuchung der Fluoreszenz von Chininsulfat und von Flußspat wurde auch Sonnenlicht angewandt. Sonnenlicht und Bogenlicht erwiesen sich jedoch ungeachtet ihrer größeren Intensität als sehr unzureichend. In nahezu allen Fällen war Konstanz des erregenden Lichtes von größerer Wichtigkeit als Helligkeit. Es wurden daher, soweit irgend angängig, Lichtquellen benutzt, welche frei von Intensitätsschwankungen waren.

Es wurden zunächst an Naphthalinrot, Eosin und Fluorescein Messungen ausgeführt. Lommel und Stenger haben diese Substanzen

in die erste Lommelsche Klasse eingereiht, in welcher es möglich ist, Fluoreszenz zu erregen durch Licht von größerer Wellenlänge als derjenigen des brechbarsten Teiles des Fluoreszenzspektrums. Ferner wurden Messungen gemacht an Rhodamin, Resorcinblau, Chininsulfat in Wasser, Chlorophyll in Alkohol und an Aesculin, einer wässrigen Lösung aus frischen Zweigen der Roßkastanie (Aesculus hippocastanus).

Die Ergebnisse einer spektrophotometrischen Untersuchung einer Lösung, welche hergestellt war aus einer Mischung von zwei Teilen einer gesättigten Fluoresceinlösung und hundert Teilen Wasser, welches durch Zusetzung eines Tropfens einer Normallösung von Na_2CO_3 auf 40 ccm Wasser alkalisch gemacht worden war, sind weiter unten wiedergegeben.

Die Messungen des Fluoreszenzspektrums wurden in der Weise angestellt, daß nacheinander drei verschiedene Gebiete im Spektrum des Nernstkörpers als erregendes Licht benutzt wurden. Diese Gebiete erstreckten sich bezw. von $\lambda = 0{,}518\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}536\,\mu$, von $\lambda = 0{,}487\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}502\,\mu$ und von $\lambda = 0{,}460\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}471\,\mu$.

In Fig. 5 sind die so erhaltenen Kurven zusammen mit der Durchlässigkeitskurve (*D*) der Lösung wiedergegeben. Man ersieht aus der Figur, daß das Intensitätsmaximum des Fluoreszenzspektrums in diesen drei Fällen in derselben Gegend, bei 0,517 μ liegt, und daß keinerlei Anzeichen für eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes vorhanden ist. Es ist sogar deutlich, daß es bei dieser Lösung nicht nur möglich ist, Fluoreszenz zu erhalten von geringerer Brechbarkeit als derjenigen des erregenden Lichtes, sondern daß sogar in

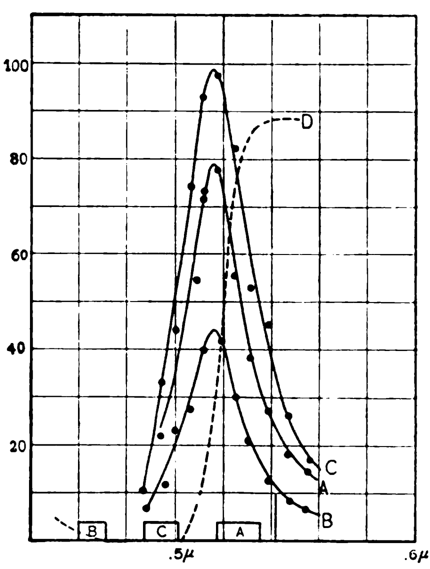


Fig. 5.

Fluorescein. Fluoreszenzspektren, erhalten mit erregendem Licht aus verschiedenen Spektralgebieten. Für Kurve *A* entstammt das erregende Licht dem Spektralgebiet, welches auf der horizontalen Achse mit *A* bezeichnet ist, u. s. f. Die Einheiten der Ordinaten sind willkürlich.

der mit *A* bezeichneten Kurve das Maximum des Fluoreszenzspektrums eine kürzere Wellenlänge hat als die kürzeste zur Erregung benutzte. Die Kurven stimmen ferner im Charakter und hinsichtlich der Lage ihrer Maxima vollständig überein mit dem Fluoreszenzspektrum derselben Lösung bei Erregung mit dem unzerlegten Licht der Acetylenflamme. (Dieses Spektrum ist in der Figur nicht verzeichnet.)

Messungen der Fluoreszenzspektren der anderen erwähnten Substanzen ergaben Kurven von ähnlichem Charakter wie die für Fluores-

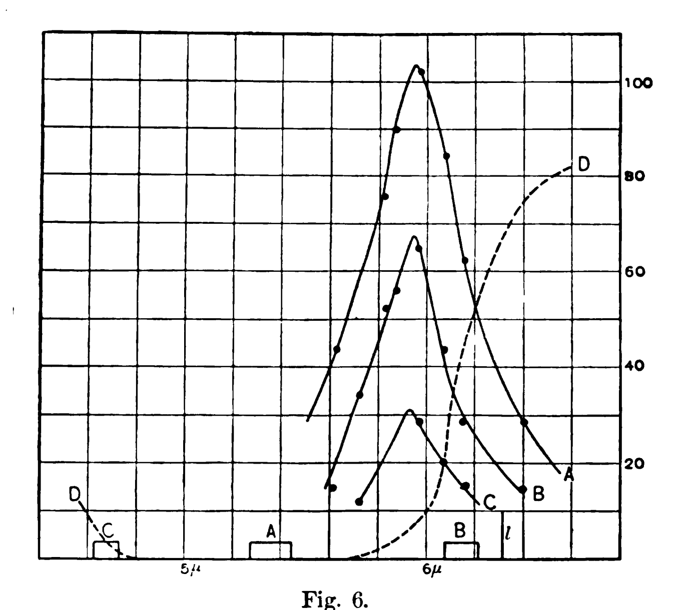


Fig. 6.
Naphthalinrot. Fluoreszenzspektren, erhalten mit erregendem Licht aus verschiedenen Spektralbezirken. Für Kurve *A* liegt das erregende Licht in dem mit *A* bezeichneten Gebiet u. s. f. Die Einheiten der vertikalen Achse sind willkürlich.

cein erhaltenen, mit entsprechend gleicher Lage hinsichtlich der Absorptionsbande. Die Kurven für Naphthalinrot in Alkohol für eine auf etwa $^1/_{200}$ verdünnte gesättigte Lösung und für eine ähnliche alkoholische Lösung von Rhodamin sind in den Figuren 6 und 7 wiedergegeben. Es ergab sich, daß keine der untersuchten Lösungen oder festen Körper auch nur angenähert mit dem Stokesschen Gesetz übereinstimmte.

Um diese Frage weiter zu prüfen, wurden Versuche gemacht zur

Bestimmung der größten Wellenlänge monochromatischen Lichtes, welche eine wahrnehmbare Fluoreszenz in den verschiedenen Lösungen hervorzubringen vermochte. Zur Vermeidung von Fehlern durch falsches Licht wurden zwei voneinander unabhängige Methoden angewandt. Bei der ersten Methode ging das erregende Licht durch eine Lösung der zu untersuchenden Substanz; auf diese Weise wurden die für die Fluoreszenzerregung besonders wirksamen Strahlen ausfiltriert. Das filtrierte Licht wurde dann mittels des bereits beschriebenen großen

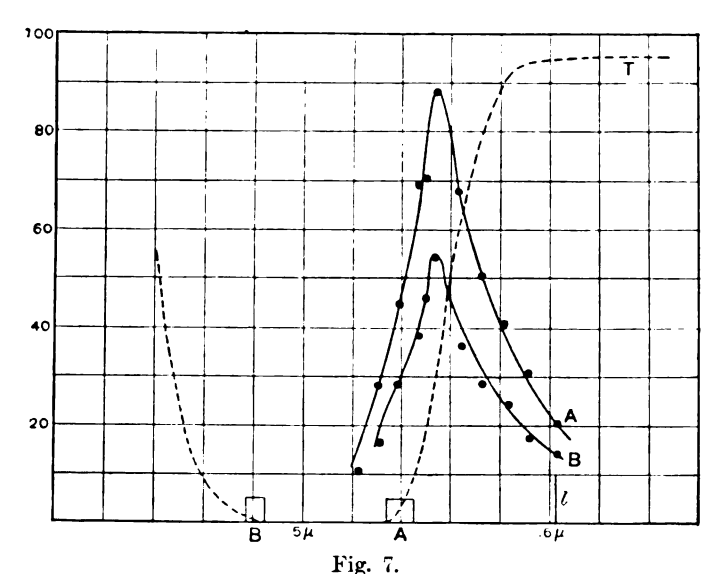


Fig. 7.

Rhodamin. Kurve *A*: Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit grünem Licht aus dem mit *A* bezeichneten Gebiet. Kurve *B*: Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit blauem Licht (*B*). Kurve *T*: Durchlässigkeit bei 1,1 cm Schichtdicke.

Spektroskops zerlegt. — Bei der zweiten Methode wurde das zur Erregung dienende Licht nacheinander durch zwei Spektroskope zerlegt. — Die Wellenlänge des dergestalt zerlegten monochromatischen Lichtes wurde schrittweise vergrößert, bis die letzte Spur von Fluoreszenz, die noch mit dem Auge wahrnehmbar war, gerade verschwand. Um das Fluoreszenzlicht zu unterscheiden von Licht, das diffus von kleinen Partikeln reflektiert wäre, wurden die Beobachtungen durch ein Nicholsches Prisma gemacht.

Die in dieser Weise beobachtete Grenze der Erregung, welche weiter zum roten Ende hin lag als bei den spektrophotometrischen

Messungen, ist in den Figuren 5, 6 und 7 durch die kurze vertikale Linie (*l*) angegeben.

Tabelle V enthält die Daten für die so untersuchten Substanzen.

Tabelle V.

Substanz	Wellenlänge des Intensitätsmaximums im Fluoreszenzspektrum, in μ	Größte Wellenlänge, welche noch Fluoreszenz erregt, in μ
Fluorescein . . .	0,517	0,542
Eosin	0,580	0,589
Naphthalinrot . . .	0,594	0,632
Rhodamin	0,554	0,602
Chlorophyll . . .	0,717	0,720
Canary-Glas . . .	0,523	0,539
Chininsulfat . . .	0,437	0,420

Die einzige Substanz, welche fraglich erscheinen könnte, ist die Lösung von Chininsulfat in Wasser. Das Fluoreszenzspektrum hat sein Maximum bei 0,437 μ. Es läßt sich nicht seiner ganzen Länge nach mit dem Spektrophotometer verfolgen, denn das Ende der Fluoreszenzbande liegt im äußersten Violett, während die Intensität im Vergleich mit Substanzen wie Fluorescein, Eosin usw. äußerst schwach ist. Fig. 8 gibt Kurven für diese Substanz wieder. Dieselben wurden erhalten unter Benutzung von Quecksilberlicht von der Wellenlänge 0,365 μ und von Tageslicht zur Erregung.

Elektrisches Bogenlicht wurde in der bereits geschilderten Weise zweimal dispergiert, und das so erhaltene von fremder Strahlung freie monochromatische Licht wurde zur Bestimmung der größten noch Fluoreszenz erregenden Wellenlänge benutzt. Es ergab sich, daß eine wahrnehmbare Fluoreszenz bei der Wellenlänge 0,420 μ verschwand, d. h. bedeutend näher zum violetten Ende des Fluoreszenzspektrums als bei den übrigen untersuchten Substanzen und zwischen dieser Grenze und dem Maximum der Bande. Der letzte beobachtete Punkt auf der Kurve *B* liegt indessen bei noch kürzerer Wellenlänge, nämlich bei 0,41 μ und das Spektrum läßt sich, wenn auch von kaum meßbarer Intensität, doch bis etwa 0,40 μ verfolgen. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß sogar in diesem Falle, welcher sich mehr als irgend einer der sonst untersuchten dem Stokesschen Gesetz nähert, der Erregungsbezirk das Fluoreszenzgebiet um etwas überschreitet. Es ist höchst wahrscheinlich, daß das Fluoreszenzpektrum bei einer

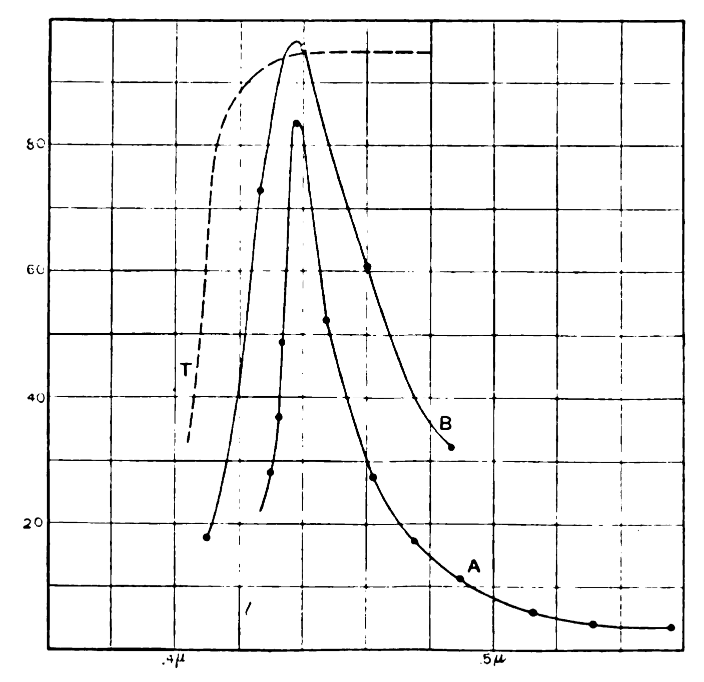


Fig. 8.
Chininsulfat in Wasser. Kurve *A*: Fluoreszenzspektrum bei Erregung durch die *Hg*-Linie 0,3650 μ. Kurve *B*: Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit Tageslicht. Kurve *T*: Durchlässigkeit bei 8 cm Schichtdicke.

Untersuchuung mittels langer photographischer Exposition sich als bis zu weit kürzeren Wellenlängen reichend erweisen würde, und daß man bei Anwendung monochromatischen Lichtes von größerer Intensität die Grenze der Erregung ebenfalls weiter nach Rot hinausgerückt finden würde.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenfassung der von **Nichols** und **Merritt** erhaltenen Resultate.

Zusammenfassung.

1. Eosin, Naphthalinrot, Fluorescein, Rhodamin, Resorcinblau, Chininsulfat, Chlorophyll, Canary-Glas, grüner Flußspat, weißer Flußspat und Aesculin zeigen alle Fluoreszenz vom gleichen Charakter.

2. Das Fluoreszenzspektrum besteht in jedem Falle aus einer einzigen Bande. Dieselbe liegt nahe dem unteren Ende der Absorptionsbande, zu der die Fluoreszenz in Beziehung steht.

3. Die Lage des Maximums der Fluoreszenzbande ist in allen Fällen unabhängig von der Wellenlänge oder der Zusammensetzung des erregenden Lichtes.

4. Die Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum ist unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes.

5. Fluoreszenz, die am roten Ende des Spektrums auftritt, läßt sich weiter nach dem Violett zu, und Fluoreszenz, die am violetten Ende auftritt, weiter nach dem Rot zu verfolgen, als es der Fall ist bei Fluoreszenzbanden in der Mitte des Spektrums, wegen der Zunahme der Helligkeit in diesen Richtungen.

6. Das Stokessche Gesetz gilt für keine der zahlreichen fluoreszierenden Substanzen, die wir untersucht haben.

7. Fluoreszierende Substanzen mit Absorptionsbanden von kürzerer Wellenlänge als diejenige, mit der die Fluoreszenz verbunden ist, sind der Erregung durch das absorbierte Licht jeder Bande fähig, welches auch die Wellenlänge sein mag.

8. Fluoreszierende Substanzen können Absorptionsbanden von größerer Wellenlänge haben als die, mit der die Fluoreszenz verbunden ist, wie dies der Fall ist bei grünem Flußspat und bei Chlorophyll. Das in diesen Banden absorbierte Licht bringt indessen keine Fluoreszenz hervor.

9. Wo mehr als eine Fluoreszenzbande existiert, wie beim Chlorophyll, rührt wahrscheinlich jede Bande von einem besonderen in der Lösung enthaltenen fluoreszierenden Material her. Es ist kein Beispiel doppelter oder mehrfacher Fluoreszenz bekannt in Fällen, wo nur eine fluoreszenzfähige Substanz vorhanden ist.

Die in der eben besprochenen Arbeit behandelten Fluoreszenzspektren gehören dem Typus an, der als der einfachste bezeichnet werden kann. Hier besitzt das Lösungsmittel keine meßbare Fluoreszenz, und der gelöste Stoff weist nur eine Fluoreszenzbande auf. Lenard und Klatt[1]) haben bei ihren neuen ausgedehnten Untersuchungen über die Phosphoreszenz von Verbindungen metallischer fester Körper die Spektrophotometrie auf das Phosphoreszenzspektrum angewendet und haben Banden beschrieben, deren allgemeiner Typus, individuell genommen, demjenigen der von Nichols und Merritt gemessenen Banden ähnlich zu sein scheint. In diesem Falle sind indessen gewöhnlich zwei oder mehrere Banden vorhanden, deren eine nach den oben erwähnten Beobachtungen Goldsteins dem festen

1) Lenard und Klatt, a. a. O.

Lösungsmittel zuzuschreiben wäre, während die andern von der Gegenwart der gelösten Substanz bezw. Substanzen herrühren.

Das Vorhandensein mehrerer Banden im Spektrum verschiedener fluoreszierender fester Körper war schon längst bekannt. Stokes[1]) zeigte, daß gewisse Proben von Flußspat, außer der durch die Erregung mittels Sonnenlichts hervorgerufenen starken blauen Fluoreszenz, bei Exposition gegen das Licht eines zwischen gewissen Metallelektroden übergehenden Funkens eine rote Fluoreszenz aufwiesen, und daß diese von ultraviolettem Licht herrührte und durch Einschaltung von Glas zwischen Funkenstrecke und Kristall ausgelöscht wurde. Becquerel[2]) arbeitete mit dem Phosphoroskop und beschrieb das verschiedene Aussehen des Spektrums bei verschiedener Drehung des Instrumentes. Morse[3]) hat in einer neueren photographischen Untersuchung über die Fluoreszenz des Flußspates in äußerst überzeugender Weise den komplizierten Charakter solcher Spektren dargetan. Er beobachtete mittels eines Handspektroskops während der Erregung durch einen kräftigen Funken zwischen Metallelektroden solche Kristalle, die bei Erregung durch Sonnenlicht die übliche wohlbekannte Fluoreszenz und Phosphoreszenz zeigten. Unter diesen Verhältnissen beobachtete er außer der blauen Bande, die durch Licht hervorgerufen wird, für welche Glas durchlässig ist, noch Maxima im Grün, Orange und Rot, sowie auch zahlreiche scharfe Linien.

Zu eingehenderer Untersuchung dieser Spektra wurde ein Prismenspektrograph mit großen Voigtländerschen Linsen von etwa 5 cm Öffnung und einem Prisma von entsprechenden Dimensionen benutzt. Das Licht des Funkens eines mit Wehnelt-Unterbrecher betriebenen Induktors fiel auf die Vorderseite eines metallischen Hohlspiegels von 17 cm Öffnung und 17 cm Brennweite. Der zu untersuchende Kristall wurde vor dem Spalt montiert und seitlich durch den von dem Hohlspiegel kommenden Strahlenkegel beleuchtet. Es wurde mit Expositionszeiten von 2 bis 8 Stunden photographiert auf Platten, deren Sensibilität bis 0,65 μ reichte. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurden einige der stärksten Linien mit einem Konkavgitter photographiert. Einige der Linien in den Fluoreszenzspektren erwiesen sich als ebenso scharf wie nur irgend eine der Linien in dem erregenden Funkenspektrum. Es wurden etwa 200 Linien und Banden zwischen 0,47 μ und 0,64 μ gemessen und andere noch weiter gegen das rote Ende hin liegende

1) Stokes, Phil. Trans. 1862.
2) Becquerel, La Lumière, **1**, 360.
3) Morse, Astrophys. Journ. **21**, 83.

Linien beobachtet, aber nicht gemessen. Als Elektroden für die Funkenstrecke dienten folgende Metalle: Magnesium, Eisen, Cadmium, Aluminium, Zink, Quecksilber, Zinn und Blei. Der Verfasser spricht die folgenden Schlußsätze aus:

„1. Fluoreszenzlicht, welches in einem Flußspatkristall durch das Licht gewisser Metallfunken erregt wird, kann in seinem Spektrum viele scharfe Linien und schmale Banden aufweisen. Aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial scheint hervorzugehen, daß das gesamte Fluoreszenzspektrum eine sehr große Anzahl solcher scharfer Maxima enthält, die zum Teil durch das Licht eines einzelnen Funkens erregt werden, zu einem andern Teil durch das Licht eines andern Funkens usw., und daß man es tatsächlich anzusehen hat als die Summe aller Linien, welche durch alle verschiedenen Funken erregt werden.

2. Von diesen Maximis scheinen gewisse den durch verschiedene Funken erregten Fluoreszenzspektren gemeinsam zu sein.

3. Von diesen Maximis sind gewisse, augenscheinlich dem durch das Licht eines einzelnen Metalles erregten Fluoreszenzspektrum eigentümlich.

4. Das Fluoreszenzspektrum kann von Kristall zu Kristall variieren, und zwar nicht nur in unwesentlicheren Punkten, sondern selbst in den stärksten Linien.

5. Metalle mit stark ausgeprägten ultravioletten Spektren erregten ausgedehnte Spektren. Für diese Linien liegt das erregende Licht zwischen 0,3 μ und 0,2 μ. Blei, dessen Spektrum nur einige wenige schwache ultraviolette Linien enthält, rief überhaupt keine Linien hervor.

6. Die starken Linien in den Fluoreszenzspektren liegen zwischen 0,57 μ und 0,64 μ. Das ganze Spektrum, welches durch ein Metall wie Eisen erregt wird, erstreckt sich von 0,4 μ bis etwa 0,7 μ. Dabei ist das Gebiet von 0,40 μ bis 0,48 μ durch die breite blaue Bande bedeckt, welche durch Licht von nicht viel kürzerer Wellenlänge erregt wird. Die Strecke von 0,48 μ bis 0,57 μ enthält viele schmale Banden und einige ziemlich schwache scharfe Linien, und der Teil von 0,57 μ bis 0,70 μ enthält starke schwach ausgeprägte Linien."

Morse findet, daß die Linien, soweit er sie gemessen hat, keiner bekannten Substanz angehören. Eine sorgfältige Vergleichung mit dem Spektrum des Yttriums, dessen häufiges Vorkommen im Flußspat Humphreys[1]) nachgewiesen hat, ergab keine Koinzidenzen.

1) Humphreys, Astrophys. Journ. 20, 66.

Es konnte keine auf eine optische Resonanz hindeutende Beziehung zwischen den Schwingungszahlen des Funkenspektrums und denjenigen der Fluoreszenzlinien gefunden werden. Alle diejenigen Kristalle welche scharfe Linien gaben, sind gefärbt, und die gefärbten Teile sind in Lagen oder Schichten angeordnet. Die Fluoreszenz, welche die scharfen Linien gibt, ist auf diese Schichten beschränkt oder ist viel stärker in denselben als in anderen Teilen des Kristalls. Die Fluoreszenz wird vollkommen beseitigt, wenn der Kristall bis über 300° C erwärmt wird. Die blaue Fluoreszenzbande kann zwar durch darauffolgende Exposition des Kristalls gegen den Funken wieder hergestellt werden, dagegen läßt sich die Fluoreszenz, welche die scharfen Linien gibt, auf diese Weise nicht wieder erlangen.

Das Vorkommen scharfer Linien im Fluoreszenzspektrum eines festen Körpers, welches Morse auf diese Weise zum ersten Male endgültig festgestellt hat, war schon früher von Burke[1]) auf Grund seiner Beobachtungen an Uranglas vermutet worden. Dieses Vorkommen scheint hinzudeuten auf eine Bewegungsfreiheit der Teilchen, welche in dem Kristall im Zustande einer festen Lösung bestehen; diese wäre vergleichbar derjenigen, welche man sonst allgemein als ausschließlich für die gasförmige Phase charakteristisch betrachtet. Lewis[2]) bemerkte das Vorkommen solcher Linien im Fluoreszenzspektrum des Stickstoffs in Vakuumröhren. Wood und Morse[3]) fanden beim Natriumdampf ein sehr kompliziertes Fluoreszenzspektrum außer der grünen Fluoreszenz dieses Dampfes, welche von Wiedemann und Schmidt beschrieben worden ist, und welche bei der spektroskopischen Betrachtung eine breite kanellierte Bande im Grün und schmalere Banden im Rot und Gelb zeigte. Zur Erzeugung des von ihnen beobachteten Spektrums konstruierten Wood und Morse eine besondere Form einer Röhre, mittels welcher sie eine dichtere Masse von Natriumdampf erhalten konnten als dies in Glas möglich ist. Dieses Rohr *T* (Fig. 9), bestand aus Stahl, war etwa 30 cm lang und hatte einen Durchmesser von 7,5 cm. In der Mitte war senkrecht ein Rohr (*o*) zur Beobachtung und ein kleiner Eisentiegel (*c*) mit metallischem Natrium eingefügt. Die Enden des großen Rohres und des Beobachtungsrohres waren durch ebene Glasfenster verschlossen, und der Druck im Innern wurde auf etwa 1 mm erniedrigt. Das Rohr wurde in horizontaler Lage montiert und durch einen großen Bunsenbrenner bis zur Verflüchtigung

1) Burke, Proc. Roy. Soc., 30. III. 1905.
2) Lewis, Astrophys. Journ. 12, 8.
3) Wood and Morse, Phil. Mag. (6) 6, 362.

des Natriums erhitzt. Die Fluoreszenz wurde durch Sonnenlicht erregt, das nahe zur Mitte des Rohres fokussiert wurde. Auch nahezu monochromatisches Licht wurde zur Erregung benutzt. Das Fluoreszenzspektrum fiel in jeder Hinsicht mit dem Absorptionsspektrum zusammen, zu dem es durchweg komplementär war: helle Gebiete in dem einen Spektrum entsprachen dunklen im andern. Der photographierte Teil des Fluoreszenzspektrums erstreckte sich von 0,534 μ bis 0,460 μ.

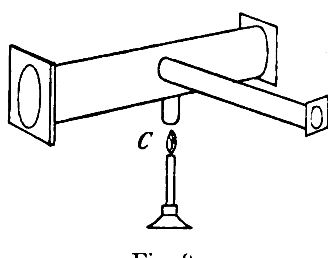


Fig. 9.

Er besteht aus sechs breiten verwaschenen Banden zwischen 0,534 μ und 0,508 μ, einer Gruppe unregelmäßiger kanellierter Banden zwischen 0,508 μ und 0,486 μ und einer Reihe gleichmäßiger kanellierter Banden zwischen 0,486 μ und 0,460 μ. Eine Gruppe kanellierter Banden im Rot war mit dem Auge beobachtet worden und in den Photogrammen nicht mit enthalten. Die gelbe Bande, welche von Wiedemann und Schmidt beobachtet und auch von Wood in seiner früheren Arbeit beschrieben worden ist, wurde mit diesem Apparat nicht erhalten.

Der Einfluß des Lichtes auf die Absorption und die elektrische Leitfähigkeit fluoreszierender Lösungen.

Burke[1]) hat auf Grund seiner Beobachtungen an einem Würfel aus Uranglas die Steigerung des Absorptionsvermögens für Licht während der Fluoreszenz beschrieben. Diese Steigerung wurde dann näher von Nichols und Merritt[2]) studiert, welche diese Erscheinung an drei fluoreszierenden Lösungen untersuchten. Die von ihnen beobachteten Substanzen waren Fluorescein in Wasser, Eosin in Alkohol und Rezazurin in Alkohol. Jede dieser Lösungen zeigte während der Fluoreszenz eine Steigerung des Absorptionsvermögens. Die Erscheinung ist aber am ausgeprägtesten beim Fluorescein, und deshalb wurde die

1) Burke, Phil. Trans. **191** (A), 87.
2) Nichols and Merritt, Phys. Rev. **14**, 396.

Lösung dieser Substanz für das eingehendere Studium des Effektes benutzt.

Die angewendete Methode machte es möglich, nicht nur die Zunahme der Gesamtabsorption zu bestimmen, sondern auch die Änderung im Absorptionsvermögen für verschiedene Wellenlängen des Spektrums.

Die fluoreszierende Lösung war in einem rechtwinkligen Trog (*C*) enthalten und vor dem Spalt eines der Kollimatoren eines Lummer-Brodhunschen Spektrophotometers aufgestellt (s. Fig. 10). Die Fluoreszenz wurde erregt durch das Licht einer Lichtquelle *E*, welche

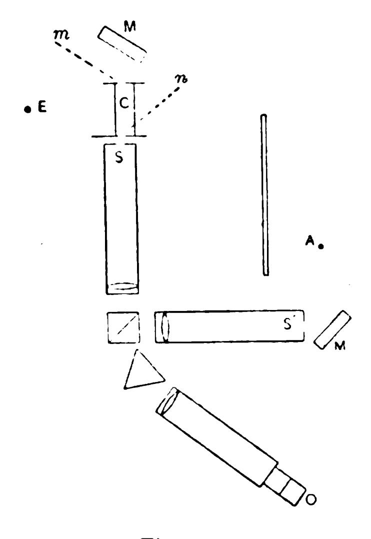


Fig. 10.

aus einer Lampe von vier Acetylenflammen bestand. Ein Block aus Magnesiumkarbonat (*M*) reflektierte einen Teil des von *E* herrührenden Lichtes durch den Trog auf den Kollimatorspalt (S). Dieses reflektierte Licht konnte durch Veränderung des Abstandes zwischen *M* und dem Spalt in Bezug auf seine Intensität reguliert werden. Das Licht einer anderen Acetylenflamme (*A*) wurde auf den Spalt (*S'*) des anderen Kollimators reflektiert und lieferte ein Vergleichsspektrum. Zur Bestimmung der von der Fluoreszenz herrührenden Absorptionssteigerung wurden die Durchlässigkeit (*T*), die Fluoreszenz (*F*) und die Durchlässigkeit und Fluoreszenz zusammen (*C*) gemessen. Zur Bestimmung der Durchlässigkeit wurde zwischen *E* und *C* ein undurchlässiger Schirm aufgestellt und der Spalt *S'* so justiert,

daß die beiden Hälften des Gesichtsfeldes im Spektrophotometer gleichmäßig beleuchtet erschienen. Zur Messung von (F) wurde der Schirm zwischen E und C entfernt und zwischen C uud M gebracht, so daß nur das von der Fluoreszenz herrührende Licht den Spalt traf. Um (C) zu bestimmen, wurde der Schirm gänzlich entfernt, so daß das auf den Spalt fallende Licht zum Teil aus den von M reflektierten und durch die Lösung hindurchgegangenen Strahlen bestand, zum Teil aus den von der Fluoreszenz der Lösung selbst herrührenden Strahlen. Während all dieser Ablesungen blieb die Spaltbreite von S dieselbe. Wenn das Absorptionsvermögen der Lösung durch die Fluoreszenz nicht verändert wird, so muß die Summe aus den beiden ersten dieser Ablesungen der dritten gleich sein. Wenn aber eine Steigerung des Absorptionsvermögens eintritt, so muß das Licht von M, welches die Zelle durchstrahlen muß, weniger intensiv sein als das ohne Fluoreszenz erhaltene. In diesem Falle wird $F + T$ größer als C, und C ist die Summe zweier Summanden F und T', wo T' der Betrag des Lichtes von M ist, welches von der Lösung durchgelassen wird, wenn dieselbe zur Fluoreszenz erregt ist. Wir haben also: $F + T - C = T - T'$. und die Größe $F + T - C$ ist das Maß für die Steigerung des Absorptionsvermögens durch die Fluoreszenz für die gerade beobachtete Wellenlänge. Um den Einfluß zufälliger Fehler zu vermindern, wurde jede Ablesungsreihe mehrere Male wiederholt. Um zu verhindern, daß falsches Licht durch den Spalt S in das Instrument eintrat, wurde ein großer Schirm in der Weise aufgestellt, wie es die Figur zeigt, so daß er alles von der Vergleichslichtquelle (A) herrührende Licht abschirmte. Der Trog (C) war vollständig von schwarzem Papier bedeckt mit Ausnahme eines Teiles der E zugekehrten Fläche und zweier enger Öffnungen, m und n, für das durchtretende Licht. Die Versuche wurden in einem Zimmer mit schwarzen Wänden ausgeführt.

In Tabelle VI sind die Ergebnisse einer Messungsreihe zur Bestimmung der Abhängigkeit der Fluoreszenzabsorption von der Intensität des auffallenden Lichtes wiedergegeben. Diese Messungen wurden mit der Wellenlänge 0,535 μ im Fluoreszenzspektrum, einer wässrigen Fluoresceinlösung ausgeführt. Bei all diesen Messungen blieb die Fluoreszenz nahezu konstant, aber die Helligkeit des durchgelassenen Lichtes (T) wurde innerhalb beträchtlicher Grenzen verändert. Man ersieht, daß die Fluoreszenzabsorption $(F + T - C)$ bei Änderung von T nahezu konstant bleibt, daß aber die prozentuale Fluoreszenzabsorption $\left(\frac{F + T - C}{T}\right)$ sich stark ändert. Es ist klar, daß die

Größe $F + T - C$ für sehr kleine Werte von T nicht konstant bleiben kann, denn wäre dies der Fall, so würde die von der Fluoreszenz herrührende Absorption ihrem Betrage nach größer sein als die gesamte Durchlässigkeit. Es ist wahrscheinlich, daß etwas ähnliches wie eine Sättigung eintritt und daß bei allmählicher Steigerung der Intensität des durchzulassenden Lichtes von Null an aufwärts auch die von der Fluoreszenz herrührende Absorption ansteigt, bis das Maximum erreicht wird; danach wird dann der Betrag des infolge der Fluoreszenz absorbierten Lichtes konstant.

Tabelle VI.

Abhängigkeit der Fluoreszenzabsorption von der Intensität des auffallenden Lichtes.

Die Messungen wurden bei der Wellenlänge 0,535 μ ausgeführt.

Durchlässigkeit T	Fluoreszenz F	Durchlässigkeit und Fluoreszenz zusammen C	Fluoreszenz-Absorption $F+T-C$	Prozentuale Fluoreszenz-Absorption $\frac{F+T-C}{T}$
18,4	34,6	46,3	6,7	36,4
34,9	34,6	64,2	5,3	15,2
61,0	34,9	91,2	4,7	7,7
12,9	34,5	42,0	5,4	42,0
24,7	34,6	52,8	6,5	26,3
12,7	33,8	41,5	5,0	39,4

Um die Beziehung zwischen der Fluoreszenzabsorption und der Fluoreszenzintensität festzustellen, wurde die Fluoreszenz durch Veränderung des Abstandes des Troges (C) von der erregenden Lichtquelle (E) variiert. Die Justierung der Stellung des Blockes aus Magnesiumkarbonat (M) ermöglichte es, T auf angenähert konstantem Wert zu erhalten. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 11 graphisch dargestellt. Trotz der großen Versuchsfehler, welche bei derartigen Messungen auftreten, zeigt die Kurve deutlich, daß die Fluoreszenzabsorption nicht direkt proportional der Fluoreszenzintensität ist, und daß wir es in diesem Falle ebenfalls mit etwas ähnlichem wie mit einer Sättigung zu tun haben.

Um die Fluoreszenzabsorption für verschiedene Wellenlängen zu bestimmen, wurde das Fernrohr des Spektrophotometers auf verschiedene Spektralgebiete eingestellt und dann wurden bei jeder Einstellung F,

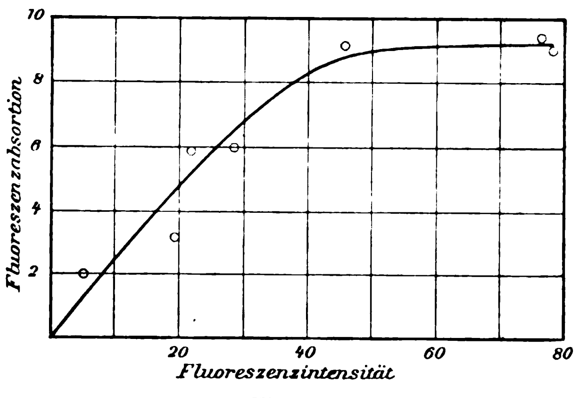


Fig. 11.

T und *C* beobachtet. Während dieser ganzen Versuche wurden die Intensität des erregenden Lichtes und die Intensität des zur Messung der Durchlässigkeit dienenden Lichtes so nahe wie möglich konstant gehalten. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Fig. 12 dargestellt,

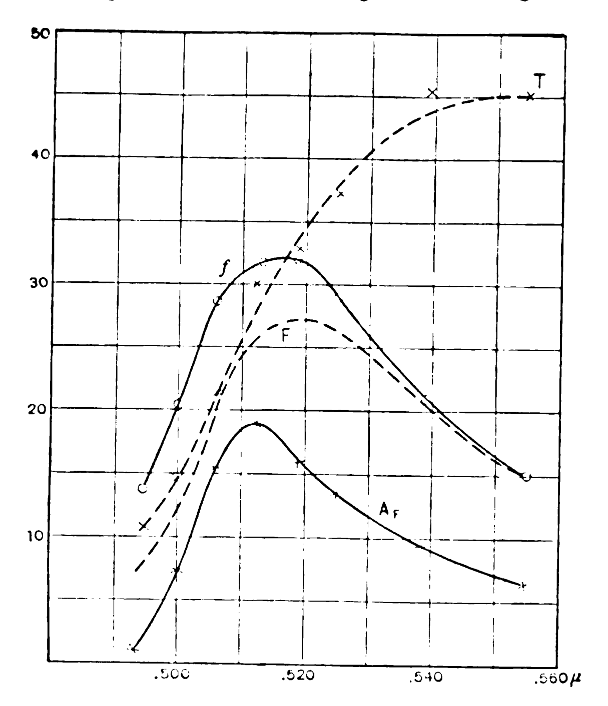


Fig. 12.

woselbst T die Durchlässigkeitskurve für die zur Anwendung gelangte stark verdünnte Lösung ist. Diese Kurve zeigt die Grenze der Absorptionsbande, von welcher die Fluoreszenz herrührt, gegen das rote Ende hin. F ist die beobachtete Kurve für das Fluoreszenzspektrum der Lösung, f ist die typische Fluoreszenzkurve und A_F die Fluoreszenzabsorption. Die Ähnlichkeit der Form der letztgenannten Kurve mit derjenigen der Kurve f scheint einer wirklich vorhandenen Beziehung zu entsprechen. Das Maximum der beiden Kurven liegt angenähert im gleichen Teile des Spektrums, und sie zeigen den gleichen allgemeinen Charakter. Dagegen scheint die Fluoreszenzabsorption nicht in einem konstanten Verhältnis zur Intensität der Fluoreszenz zu stehen, mit der sie verbunden ist. Die genaue Beziehung kann erst durch weitere Untersuchungen festgestellt werden.

Carmichel[1]) hat kürzlich die Wirkung der Fluoreszenz auf das Absorptionsvermögen von Uranglas mit negativem Erfolge untersucht. Er stellte mit einem Spektrophotometer Messungen der Durchlässigkeit eines Blockes aus solchem Glase an, wenn dieses mittels des ultravioletten Lichtes des Lichtbogens zur Fluoreszenz erregt war, sowie ohne eine solche Erregung. Es zeigte sich, daß in beiden Fällen der Transmissionskoeffizient innerhalb der Beobachtungsfehler identisch war. Für durchgelassenes Licht von der Wellenlänge 0,510 μ fand Carmichel den Transmissionskoeffizienten (k_f) des fluoreszierenden Glases zu 0,300, den entsprechenden Koeffizienten ohne Fluoreszenz (k_0) zu 0,293. Bei der Wellenlänge 0,532 μ waren die entsprechenden Werte: $k_f = 0{,}668$; $k_0 = 0{,}661$.

In einer der Royal Society vorgelegten Mitteilung diskutiert Burke[2]) diese Arbeit und macht auf den Umstand aufmerksam, daß die Versuchsbedingungen Carmichels der Auffindung des in Frage stehenden Effektes ungünstig sind. Daß dies tatsächlich der Fall ist, erhellt aus den oben angeführten Daten von Nichols und Merritt. Da die Fluoreszenzabsorption ($F + T - C$) (siehe Tabelle VI) für eine gegebene Intensität der Fluoreszenz nahezu konstant ist, so muß das Verhältnis dieser Größe zur Intensität des durchgelassenen Lichtes $\frac{F + T - C}{T}$ mit zunehmendem T und abnehmendem F kleiner werden. Der Einfluß der Fluoreszenz auf die Absorption ist also am ausgeprägtesten, oder mit anderen Worten, der Wert dieses Verhältnisses ist

1) Carmichel, C. R. 140, 139.
2) Burke, Proc. Roy. Soc. 30. III. 1905.

am größten, wenn F im Vergleich zu T möglichst groß ist. Wenn beispielsweise das Fluoreszenzlicht, welches von der Fluoresceinlösung auf den Spektrophotometerspalt fiel, der Durchlässigkeit der Lösung ohne Fluoreszenz gleich war, so war das Verhältnis der Fluoreszenzabsorption zu der Durchlässigkeit 15 Proz. Wird ersteres Verhältnis $^{34}/_{13}$, so steigt das letztere auf etwa 40 Proz., und wenn $F/T = {}^{35}/_{61}$ wird, so fällt es auf 7,7 Proz. In den beiden Beispielen, welche Carmichel angibt, ist die Fluoreszenzintensität klein gegenüber der Intensität des durchgelassenen Lichtes, und es kann wohl sein, daß unter diesen Verhältnissen der Einfluß der Fluoreszenz auf die Durchlässigkeit des Uranglases unmerklich ist. Burke zeigt ferner, daß die von Carmichel angewandte Vorsichtsmaßregel, das Licht durch vorherigen Durchgang durch ein dickes Glas zu filtrieren, unnötig und ebenfalls für die Auffindung dieses Effektes ungünstig ist. Es mag erwähnt werden, daß im Laufe der Untersuchungen von Nichols und Merritt ein derartiges Experiment angestellt worden ist. Es wurde nämlich die eine Hälfte der der erregenden Lichtquelle E zugekehrten Oberfläche des Glastroges (C) bedeckt, so daß nur in dem dem Spalt zunächst gelegenen Teile des Troges Fluoreszenz auftrat. Unter diesen Umständen war das durchgelassene Licht filtriert infolge der Durchstrahlung einer dicken nicht fluoreszierenden Schicht der Lösung vor seinem Eintritt in das Gebiet, in welchem Fluoreszenz auftrat. Bei dieser Anordnung der Apparatur wird die von dem durchgelassenen Licht selbst erregte Fluoreszenz beim Durchgang durch die folgenden Schichten der Lösung absorbiert werden, und das durchgelassene Licht wird ebenso gründlich filtriert sein wie bei den Versuchen von Carmichel. War indessen das Verhältnis zwischen der Intensität der Fluoreszenz und derjenigen des durchgelassenen Lichtes geeignet gewählt, so stimmten die Ergebnisse mit denjenigen überein, welche gefunden worden waren, wenn die ganze Trogwand dem von der erregenden Quelle kommenden Lichte ausgesetzt gewesen war.

Daß die Wirkung der Fluoreszenz auf die Absorption eine reelle und positive ist, wird weiterhin durch die Tatsache bestätigt, daß der elektrische Widerstand fluoreszierender Lösungen kleiner wird, wenn man die Lösungen zur Fluoreszenz erregt. Cunningham[1]) hat den Einfluß der Fluoreszenz auf die elektrische Leitfähigkeit nachzuweisen versucht. Er untersuchte fünf Lösungen bezüglich des Einflusses des Lichtes und der X-Strahlen auf die Leitfähigkeit. Von diesen Lösungen

1) Cunningham, Proc. Phil. Soc. Cambr. **11**, 431.

war eine, nämlich Uranylnitrat, fluoreszierend. Es fanden sich Anzeichen einer gesteigerten Leitfähigkeit, doch wurde die Erscheinung durch die Wärmewirkung der Strahlen maskiert. Regner[1]) stellte gleichfalls Versuche mit mehreren fluoreszierenden Substanzen an unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln zum Schutze gegen eine Erwärmung. Seine Resultate waren negativ. Burke[2]) erwähnt in seiner ersten Arbeit vorläufige Versuche über den gleichen Gegenstand, welche nicht entscheidend waren. Nichols und Merritt[3]) schlossen aus ihren Bestimmungen über den Einfluß auf die Absorption, daß die Änderung der Leitfähigkeit klein sein würde. Sie bedienten sich des-

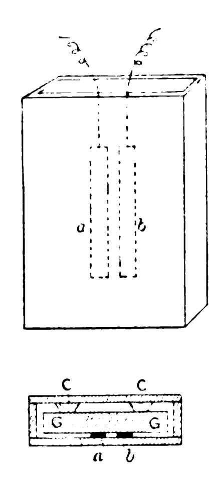


Fig. 13.

halb alkoholischer Lösungen von hohem Widerstand, so daß also kleine Änderungen der Leitfähigkeit leichter nachzuweisen waren.

Die Gestalt des Troges, welcher die fluoreszierenden Lösungen enthält, ist bei derartigen Untersuchungen von großer Bedeutung. Die zu untersuchende Flüssigkeitsschicht sollte so dünn sein, daß sie ihrer ganzen Dicke nach zur Fluoreszenz erregt werden kann; andererseits sollte der innere Widerstand dem Galvanometerwiderstand angenähert gleich sein. Die besten Resultate lieferte eine Zelle von der in Fig. 13 dargestellten Form.

1) Regner, Phys. Zeitschr. 4, 862, 1903.
2) Burke, Phil. Trans. 191 (A), 87.
3) Nichols and Merritt, a. a. O.

Sie war von rechteckigem Querschnitt und enthielt ein Stück klaren Tafelglases (*GG*), welches mittels Korkstückchen (*CC*) dicht an die beiden Elektroden (*a, b*) aus Platinfolie gepreßt wurde. Die Dicke der Elektroden betrug etwa 0,1 mm, ihre Länge ungefähr 20 mm und ihr Abstand voneinander 2 mm. Die dünne Flüssigkeitsschicht zwischen den Elektroden hatte eine solche Konzentration, daß sie durchweg fluoreszierte, wenn sie durch die Zellenwand hindurch beleuchtet wurde. Die untersuchten Substanzen waren Eosin, Fluorescein, Rhodamin, Naphthalinrot und Cyanin, und die Konzentration war in jedem Falle so gewählt, daß sie eine fluoreszierende Schicht von geeigneter Dicke ergab. Die Zelle bildete einen Arm einer Wheatstoneschen Brückenschaltung, und das angewandte Galvanometer hatte einen Widerstand von 10000 Ohm. Den Strom lieferten zwei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Die Hauptschwierigkeit bei diesen Messungen rührte von der Polarisation her; doch wenn dieselbe auch die genaue Bestimmung des Widerstandes erschwerte, so war trotzdem die Empfindlichkeit für Änderungen des Widerstandes sehr groß. Um Störungen durch Änderungen der elektromotorischen Polarisationskraft zu vermeiden, wurden der Batteriekreis und das Galvanometer geschlossen gehalten und die Abgleichung durch allmähliche Einstellung des vierten Zweiges der Brückenschaltung bewerkstelligt. Während dieser Abgleichung, welche eine Stunde und mehr in Anspruch nahm, bis die Galvanometernadel ruhig genug stand, um Beobachtungen zu gestatten, wurde die Zelle durch einen undurchlässigen Schirm gegen die Wirkung von Licht geschützt. Wenn die Bedingungen stetig geworden waren, wurde der Schirm entfernt, und das Licht einer Bogenlampe konnte auf die Zelle fallen. Der Einfluß auf die Galvanometernadel wurde notiert und der entgegengesetzte Effekt bei Abschirmen der Zelle beobachtet.

War der Lichtbogen einen Meter entfernt und ein Wassertrog in den Strahlengang geschaltet, so betrug die hervorgerufene Ablenkung mehrere hundert Skalenteile. Dieser Ausschlag rührte aber zum Teil von der Erwärmung der Lösung her, die schon an und für sich eine Erhöhung der Leitfähigkeit veranlaßte. Das zeigte sich dadurch, daß, auch nachdem die Strahlen abgeblendet waren, die Wirkung bestehen blieb.

War das Bogenlicht durch ein Prisma zerlegt, und ließ man nur diejenigen Teile des Spektrums, welche für die Erregung der Fluoreszenz besonders wirksam sind, auf die Zelle fallen, so waren die Ausschläge viel kleiner als früher, aber frei von dem Fehler, der durch die Erwärmung der Lösung eingeführt wird. Nach Entfernung des

Schirmes erfolgte der erzeugte Ausschlag plötzlich und positiv, und durch fortgesetzte Bestrahlung der Lösung wurde keine weitere Ablenkung erzielt. Wurde der Schirm wieder an seine Stelle gebracht, so trat ein Stoß in entgegengesetzter Richtung ein, und die Nadel kehrte in ihre ursprüngliche Ruhelage zurück. Der durch das Licht hervorgebrachte Effekt erreichte sofort seinen vollen Wert, und hörte auf, sobald das Licht abgeblendet wurde.

Es zeigte sich, daß diese Veränderung der Leitfähigkeit nur durch solche Strahlen hervorgebracht wurde, die in der Lösung Fluoreszenz zu erregen vermochten, und daß diejenigen Strahlen, welche die intensivste Fluoreszenz ergaben, auch die größte Änderung der Leitfähigkeit bewirkten. Beim Eosin konnten wir mit Strahlen im äußersten Violett einen Ausschlag erhalten, während Bestrahlung mit dem roten Ende des Spektrums keine Wirkung ergab. Die Größe der Änderung wurde geschätzt durch Messung des Ausschlages, den eine Vergrößerung oder Verminderung des Widerstandes im justierbaren Zweige der Brückenschaltung um ein Ohm ergab. Dieser Ausschlag wurde dann mit dem durch die Bestrahlung hervorgebrachten verglichen. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich in der Tabelle VII.

Tabelle VII.

Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit infolge der Fluoreszenz.

Substanz	Widerstand der Lösung in Ohm	Durch Bestrahlung hervorgebrachter Ausschlag in mm	Zunahme der Leitfähigkeit infolge der Bestrahlung
Eosin	300000	57	1,1 Proz.
Naphthalinrot .	1000000	1	0,05 „
Fluorescein . .	150000	10	0,11 „
Rhodamin . .	125000	20	0,14 „
Cyanin . . .	270000	40	0,52 „

Eine alkoholische Lösung von Fuchsin, deren dunkelrote Fluoreszenz außer bei intensiver Bestrahlung kaum erkennbar ist, zeigte keine Widerstandsänderung infolge von Bestrahlung mit irgend einem Teile des Spektrums, trotzdem die Empfindlichkeit der Brückenschaltung derart war, daß eine Änderung um 0,008 Proz. bemerkt werden konnte.

Um zu entscheiden, ob die beobachteten Wirkungen von einer Änderung des Widerstandes in der Lösung herrührten, und nicht von einer elektromotorischen Polarisationskraft, wurden weitere Versuche mit der Eosinlösung angestellt. Zu diesem Zwecke wurde ein 5 mm

weites Rohr in der Mitte auf einen Durchmesser von etwa 1 mm ausgezogen. In die weiteren Rohrenden wurden Platinelektroden eingeführt und das Rohr mit der Lösung gefüllt. Es wurden nacheinander die beiden Elektroden bestrahlt, während das übrige Rohr dunkel blieb, sowie auch der mittlere Teil des Rohres, während die Elektroden geschirmt waren, und es zeigte sich, daß die Widerstandsänderung hauptsächlich im letzten Falle eintrat. Daraus kann man schließen, daß, wenn überhaupt, so doch nur ein kleiner Teil der zuvor beobachteten Wirkung von einer Änderung der Polarisation herrührt.

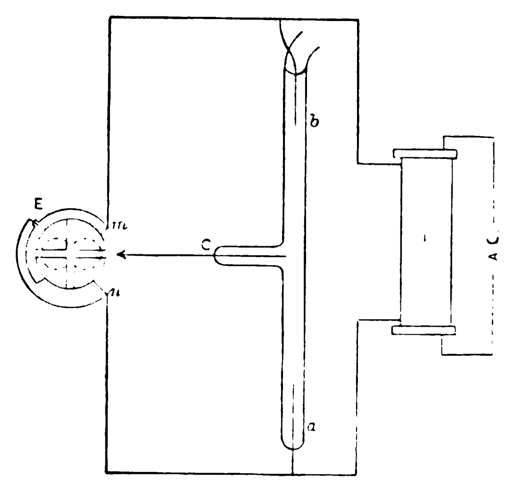


Fig. 14.

Einen weiteren Beweis für diese Schlußfolgerung lieferten Messungen mit einem Elektrometer. Den benutzten Apparat zeigt Fig. 14. Das Glasrohr mit der Lösung wurde mit Elektroden A und B versehen, die mit den Klemmen einer mit Wechselstrom betriebenen Sekundärspule (J) und mit den Quadranten eines Elektrometers (E) verbunden waren. Eine dritte Elektrode (C) in der Mitte des Rohres war mit der Nadel verbunden. Eine Bestrahlung der oberen und der unteren Rohrhälften, die nacheinander vorgenommen wurde, brachte angenähert gleiche Ausschläge nach entgegengesetzten Richtungen hervor. Diese Ausschläge zeigten jedesmal eine Widerstandsverminderung an. Zur Bestrahlung wurde wie früher das Bogenspektrum verwendet. Diese Methode war weniger empfindlich und diente nur zur Kontrolle der Messungen mit der Wheatstoneschen Brückenschaltung.

Neuere Entwicklung der Theorie der Fluoreszenz.

In der Theorie der Fluoreszenz hat man in den letzten paar Jahren geringere Fortschritte gemacht als in der experimentellen Behandlung des Gegenstandes. Die Ansicht von Wiedemann und Schmidt, daß die zur Lumineszenz führende Bedingung diejenige einer festen Lösung sei, hat ziemlich allgemein Annahme gefunden. Beispielsweise unterscheidet Spring[1]) in seinen Untersuchungen über die Fluoreszenz verschiedener Gläser zwischen solchen, die die Eigenschaften einer „kolloidalen Lösung" besitzen und fluoreszieren, und anderen, welche sich wie wahre Lösungen verhalten und außer durch Reflexion an der Oberfläche von Blasen usw. kein Licht zerstreuen.

Auch Visser[2]) erkennt in seiner Theorie der Phosphoreszenz alkalischer Erden die Annahme eines dissoziierten metallischen Salzes in fester Lösung an; von der Natur der Ionen derselben sollen die Intensität und die Farbe der Lumineszenz abhängen. Er stellt sich die Ionen durch die Wirkung des erregenden Lichtes in Elektronen zerlegt vor. Die Intensität der Lumineszenz ist danach eine Funktion der Anzahl und der mittleren Amplitude dieser Elektronen, während die Farbe von ihrer Masse und der Elastizität des intermolekularen Äthers abhängt. Diese Vorstellung von der vorübergehenden Bildung unbeständiger molekularer oder ultramolekularer Verbindungen unter der Einwirkung von Licht, Kathodenstrahlen, X-Strahlen oder sonstigen dunklen Erregungsquellen scheint ursprünglich bei Wiedemann und Schmidt entstanden zu sein. Sie bildet einen wesentlichen Grundzug fast aller neueren theoretischen Arbeiten. So nimmt Burke[3]) die Bildung großer, mehr oder minder unbeständiger Molekularkomplexe an, während Voigt[4]) in einer sehr interessanten und wichtigen Arbeit seine analytische Diskussion auf die Hypothese stützt, daß die Teilchen einer fluoreszierenden Substanz nebeneinander in zwei oder mehreren verschiedenen Zuständen in dynamischem Gleichgewicht bestehen unter fortgesetztem gegenseitigen Wechsel zwischen dem einen und dem andern Zustand. Teilchen im Zustande (1) sollen eine Frequenz t_1 und solche im Zustande (2) eine Frequenz t_2 haben. Das erregende Licht teilt den Teilchen im Zustande (1) Schwingungen mit, worauf diese plötzlich in den Zustand (2) übertreten und mit langsamerer Eigenperiode, diesem Zustande entsprechend, schwingen und so Fluoreszenz erzeugen.

1) Spring, Bull. de Belg. 1900, 1014.
2) Visser, Rec. trav. chim. 20, 435, 1902.
3) Burke, Electrician 49, 910.
4) Voigt, Arch. Néerl. 1901.

Diese neueren Anschauungen über die Natur der Materie lassen eine Modifikation solcher Hypothesen zu, welche die Erscheinungen der Lumineszenz erklären könnten. Die vollständige Entwicklung der Theorie muß sich aber auf eine sehr viel gründlichere Kenntnis der Erscheinungen stützen, als wir gegenwärtig besitzen. Über die verschiedenen Theorien chemischer Natur zu sprechen, ist hier nicht der Ort.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 29. Mai 1905.)

Die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten.

Von **Hans Kochan.**

Literatur.

1. E. Becquerel, C. R. **9**, 145 u. 561, 1839.
2. E. Becquerel, Diss. 1840; Die chemischen und elektrischen Wirkungen unter Einfluß des Sonnenlichts.
3. E. Becquerel, Bibl. univ. d. Genève **35**, 136, 1841.
4. E. Becquerel, Ann. d. Ph. e. d. Ch. **9**, 268, 1843.
5. E. Becquerel, Ann. d. Ph. e. d. Ch. **32**, 176, 1851; Über die Entstehung elektrochemischer Wirkungen durch das Licht.
6. E. Becquerel, Ann. d. Ph. e. d. Ch. **56**, 99, 1859; Über die elektrischen Wirkungen unter Einfluß des Lichts.
7. E. Becquerel, La Lumière, Ses causes et ses effets **2**, 121, 1868. (Zusammenfassende Darstellung von 1–6.)
8. Grove, Phil. Mag. **16**, 426, 1858; Einfluß des Lichts auf polarisierte Elektroden.
9. Pacinotti, N. Cim. **18**, 373, 1864; Elektrische Ströme durch die Wirkung der Wärme und des Lichts.
10. Pacinotti, N. Cim. **19**, 234, 1865; ditto.
11. Egoroff, J. d. Ph. **5**, 283, 1876; Differential-Elektroaktinometer.
12. Hankel, Wied. Ann. **1**, 402, 1877; Über das elektrische Verhalten der in Wasser oder Salzlösungen getauchten Metalle bei Bestrahlung durch Sonnen- oder Lampenlicht.
13. Egoroff, Journ. d. russ. phys. Ges. **9**, 33 u. 143, 1878. Bbl. **3**, 288; Elektromotorisches Photometer.
14. Dewar, Proc. Roy. Soc. **27**, 354, 1878; Über elektrophotometrische Versuche.

15. R. Sabine, Phil. Mag. **5**, 401, 1879; Elektr. Versuche mit krystallinischem Selen. Nature **17**, 512; Wirkung des Lichts auf ein Selenelement.
16. Pellat, C. R. **89**, 227, 1879; Wirkung des Lichts auf die Elemente.
17. Minchin, Chem. News **42**, 269, 1880; Neue photoelektrische Kette.
18. Laur, C. R. **93**, 851, 1881; Elektrischer Strom durch Licht.
19. Borgmann, Journ. d. russ. phys. Ges. **14**, 258, 1883. Bbl. **7**, 715; Photoelektrische Batterie.
20. Moser, Wien. Anz. **24**, 179, 1887; Über Verstärkung der photoelektrischen Ströme durch optische Sensibilisierung.
21. Moser, Eders Jahrbuch 149, 1889; Photographie und Elektrizität.
22. Chaperon und Mercadier, C. R. **106**, 1595, 1888; Elektrochemische Radiophonie.
23. Gouy und Rigollot, C. R. **106**, 1470, 1888; Elektrochemisches Aktinometer.
24. Griveaux, C. R. **107**, 837, 1888; Zersetzung der Silberhaloidsalze durch Licht.
25. Rigollot, Ann. d. Chim. et d. Ph. **22**, 657, 1891. Elektrochemisches Aktinometer.
26. Minchin, Phil. Mag. **31**, 207, 1891; Photoelektrische Versuche.
27. Buti, Atti dell. Acc. d. N. Linc. **44**, 170, 1891. Bbl. **17**, 339; Über ein elektrochemisches Aktinometer.
28. Rigollot, C. R. **116**, 878, 1893; Wirkung färbender Substanzen auf aktinoelektrische Erscheinungen.
29. Luggin, Z. f. ph. Ch. **14**, 385, 1894; Über eine lichtempfindliche Elektrode.
30. Maréchal, L'éclair. électr. **6**, 445, 540, 588, 1896; Über die elektrochemische Aktinometrie.
31. Luggin, Z. f. ph. Ch. **23**, 577, 1897; Über die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozeß.
32. Rigollot, J. d. Ph. **6**, 520, 1897; Experimentaluntersuchungen über die photoelektrischen Aktinometer.
33. G. C. Schmidt, W. A. **67**, 563, 1899; Photoelektrische Ströme.
34. Allegretti, Phys. Ztschr. **2**, 317, 1901; Über photoelektrische Ströme.
35. Bose und Kochan, Z. f. ph. Ch. **38**, 18, 1901; Beobachtungen betreffend eine neue lichtempfindliche Elektrode.
36. Kochan, Dissert. Breslau 1902. Z. f. Elektrochemie **9**, 33, 61, 79, 1903; Beiträge zur Kenntnis der anodisch polarisierten lichtempfindlichen Goldelektrode.
37. Soret, 85. Sess. Soc. Helv. sc. n. Genève 1902; Radiophonische Empfindlichkeit des Silberchlorids.
38. Hirschson, E. T. Z. **23**, 724, 1902; Lichtempfindliche galvanische Elemente.
39. Wiedemann, Elektrizität 2, 883, 1894.

Bei Untersuchungen, wieweit bei der chemischen Reaktion zweier Flüssigkeiten aufeinander elektrische Kräfte auftreten, fand E. Becquerel [1] im Jahre 1839, daß unter Umständen zwei gleiche Metallplatten, die in einer Elektrolytflüssigkeit stehen, gegen einander elektro-

motorisch wirksam sind, wenn die eine von ihnen belichtet, die andere im Dunkeln gehalten wird.

Reine Metalle. Es handelte sich dabei um scheinbar reine Platinplatten. Auch später ist noch von verschiedenen Beobachtern an derartigen Platten eine Wirksamkeit gefunden worden. Jedoch ergibt sich aus zahlreichen Messungen, daß reine Metalle Lichtempfindlichkeit nicht besitzen [7, 9, 16, 22, 33, 34]. Mit zunehmender Reinheit wird die zwischen zwei Metallplatten auftretende Licht-E.M.K. kleiner.

Sind z. B. *Sn*- oder *Cu*-Platten, als rein aus der Fabrik bezogen, in Wasser lichtempfindlich, so verschwindet diese Erscheinung, sobald auch nur Spuren von Substanzen hinzugebracht werden, die etwa vorhandene Oxyde oder Salze lösen (Säuren, Natronlauge) [Minchin 26].

Schmidt [33] hat *Zn*, *Cu* und *Pb* sorgfältig rein durch Elektrolyse dargestellt, bei einigen Platten zeigt sich gar keine Lichtempfindlichkeit, bei andern eine nur außerordentlich schwache, die um so geringer ist, je geringer die Platte von vornherein ohne Belichtung schon elektromotorisch gegen eine gleiche Platte wirksam ist. Schon diese letzte Wirksamkeit ist ein Zeichen für spurenweise Verunreinigung. Ebenso ist daher auch die Lichtempfindlichkeit frisch geputzter Messing- oder *Cu*-Streifen durch Spuren von vorhandenem Oxyd oder Salz zu erklären. *Cu* im Daniellelement zeigt erst Empfindlichkeit, wenn es sich durch längeres Stehen im $CuSO_4$ mit einem grünen Überzuge (Grünspan?) bedeckt hat [Pellat 16].

Bei *Pt*- oder *Au*-Blechen geht der Effekt zurück, wenn sie vorher erhitzt und in Salpetersäure getaucht worden sind [7], zwei Vorgänge, durch die fremde Beimengungen oder okkludierte Gase entfernt werden. Übrigens sind nicht alle okkludierten Gase Anlaß zu lichtelektrischer Wirksamkeit; *Pt* oder *Au*, mit *H* beladen, sind unempfindlich [35, 36]. Besonders werden ja Halogen und Sauerstoff durch Licht in aktiven Zustand versetzt, diese werden also auch hier am ehesten wirksam sein.

Umgekehrt können daher vorhergegangene positive Polarisationen an *Pt*- oder *Au*-Elektroden, die anfangs nur schwach oder nicht empfindlich waren, den Effekt erhöhen [Becquerel 7, Bose 35, Kochan 36, Grove 8], ebenso bei Messing [Becquerel 2].

Metalle, oberflächlich verändert. Untersucht worden sind wohl ziemlich alle Metalle. In der größeren Zahl von Fällen sind sie absichtlich mit Oberflächenschichten aus Salzen oder Oxyden belegt, und auch wo dies nicht der Fall, ist nach den vorstehenden Ausführungen eine, wenn auch minimale oberflächliche Veränderung des Metalls anzunehmen.

Die Lichtwirkung ist unabhängig von der nicht belichteten Platte der Zelle, diese kann daher ohne Änderung des Effekts durch eine andere beliebige ersetzt werden. Zum Teil ist der Strom gemessen worden, der infolge der entstehenden E.M.K. durch die Zelle hindurchgeht, zum Teil die E.M.K. selbst, entweder durch das Elektrometer oder durch das Galvanometer mit einem Kompensationsverfahren oder dergleichen. Schon aus der stromlosen Messung geht hervor, daß es sich bei den beobachteten Erscheinungen nicht um eine Änderung des inneren Widerstands der Zelle handelt, sondern wirklich eine E.M.K. auftritt. Die Richtung, nach welcher eine E.M.K. entsteht, ist verschieden, das Potential der belichteten Platte wird teils erhöht, teils erniedrigt.

Becquerel bedeckte Gold- oder Platinplatten mit $AgCl$ und tauchte sie zusammen mit einer anderen in schwach angesäuertes Wasser. Bei Belichtung der Platte zeigt ein in den Stromkreis des so gebildeten Elements eingeschaltetes Galvanometer an, daß das Licht einen Strom hervorbringt, der von der belichteten Platte ausgeht (positiver Strom) [6, 7][1]. Das Chlorsilber wird vor Belichtung erhitzt. Bromsilber wird stärker positiv, während Jodsilber sich ähnlich wie Chlorsilber verhält. Läßt man dagegen Joddampf auf eine Silberplatte einwirken (ohne *Pt*- oder *Au*-Unterlage), so daß eine Jodschicht darauf niedergeschlagen wird, so wird bei Belichtung diese Platte positiv, falls die Schicht dünn ist, negativ bei dicker Schicht. Mit Bromdämpfen bedeckt, wird eine *Ag*-Platte im Licht stets negativ, doch hört die Wirkung nach kurzer Zeit auf. Bei einer *Ag*-Platte, die der Wirkung von Chlor ausgesetzt gewesen ist, ist die Lichtwirkung nur sehr schwach. Polarisiert man aber eine *Ag*-Platte in verdünnter Salzsäure anodisch und erhitzt diese Platte nachher auf 150—200°, bis sie rötlich wird, so erhält man eine außerordentlich empfindliche Platte (Ag_2Cl), die negativ auf Licht reagiert. Wird vorher das Erhitzen unterlassen, so reagiert sie positiv.

Eine *Ag*-Platte, auf der AgJ aus einer Lösung niedergeschlagen ist, reagiert nach Allegretti in Natriumjodidlösung positiv [34].

Eine mit Silbersulfid bedeckte Silberplatte ist in allen Elektrolyten außer Schwefelalkalien empfindlich [Chaperon u. Mercadier 22. Laur 18].

---

1) In den einzelnen Abhandlungen sind die einzelnen Ausdrücke positiv und negativ nicht immer im selben Sinn gebraucht, entsprechend früheren Anschauungen. Hier wird natürlich positiv im Sinne von Potentialerhöhung gebraucht.

Kupferoxyd ist eingehender zuerst untersucht worden von Hankel [12]. Frisch geputztes Kupfer, das aber (vgl. oben) nicht als völlig frei von fremden Beimengungen anzusehen ist — zwei scheinbar gleiche Platten geben zu Anfang ohne Licht eine geringe E.M.K. gegen einander —, gibt bei Belichtung mit Sonnenlicht einen Strom, der in der Flüssigkeit nach der belichteten Platte geht. Es findet also Erhöhung des Potentials statt. Durch schwaches Erhitzen gibt oxydiertes Kupfer stärkere Erhöhung, bei stark oxydiertem dagegen tritt zunächst ein sehr starker negativer Strom auf, der aber bald abnimmt und schließlich einem positiven weicht. Dieser Strom tritt von vornherein auf, wenn eine schwache Lichtquelle benutzt wird. Es finden also zwei entgegengesetzte Einwirkungen des Lichtes statt. Wird das bestrahlte Blech verdunkelt, so geht bei schwach oxydiertem Kupfer der Strom nur langsam auf Null zurück, bei stark oxydiertem wächst er sogar noch eine Zeitlang kräftig an, um dann allmählich zu verschwinden, eine Erscheinung, die auch in anderen Fällen beobachtet worden ist.

Ein Cu-Streifen, der lange in Wasser gestanden hat, also reichlich mit Oxyden und Salzen bedeckt ist, wird stark negativ bei Belichtung, bleibt es auch noch einige Zeit nach Verdunkeln [12].

In $CuSO_4$ gesättigt, wird wenig oxydiertes Cu zuerst positiv beeinflußt, bald aber stark negativ, stark oxydiertes Cu reagiert nur positiv [Pacinotti 9, Hankel 12, Pellat 16].

Ebenso findet eine erhebliche Potentialerhöhung statt für Cu-Platten in Metallhaloiden, wenn sie in der Bunsenflamme bis zu einem gleichmäßigen braunroten Überzug (meist Cu_2O) erhitzt worden sind. Wird die Erhitzung bis zur Schwärzung fortgesetzt, tritt also Bildung von CuO ein, so geht die Empfindlichkeit, d. h. die Größe der durch Licht erzeugten E.M.K., zurück. In Jodiden ist die Empfindlichkeit geringer als in den entsprechenden Chloriden oder Bromiden [Gouy u. Rigollot 23]. Auch in Kali- oder Natronhydroxydlösung werden nach G. C. Schmidt [33] CuO-Elektroden im gewöhnlichen Zustande (vgl. w. u.) positiv. Dagegen ist nach demselben Beobachter reines Cu_2O unempfindlich. Daher rührt wohl in den erwähnten Fällen von Lichtempfindlichkeit an Kupferoxydul diese von Beimischungen von Kupferoxyd her, was um so eher möglich ist, da dort auf reine Darstellung des Oxyduls nicht geachtet war.

Ein Kupferblech, auf dem Schwefelkupfer niedergeschlagen ist, reagiert in 5 proz. Jodnatriumlösung auf Licht negativ [Allegretti 34]. Kupferjodid im gleichen Elektrolyten positiv [34].

Kupfer bedeckt mit reinem Oxyd, Sulfid oder Haloid ist auch von Rigollot [32] in verschiedenen Elektrolyten untersucht worden. Doch sind keine Angaben über die Richtung des durch Licht erzeugten Stroms gemacht.

Gold, in verdünnter Schwefelsäure anodisch polarisiert, ändert sich oberflächlich, indem ein bräunlicher Überzug, vielleicht von einem Goldoxyd, entsteht — eine Goldanode löst sich in H_2SO_4 auf (Berthelot, C. R. **89**, 683, 1879, Grothus, Ann. d. Chim. **58**, 60) — die Säure färbt sich infolge dieser Lösung grünlich. Durch Licht wird das Potential dieser Elektrode durch unzerlegtes Licht herabgesetzt [Bose, Kochan 35, 36].

Im Anschluß hieran seien noch die Versuche mit sogenannten reinen Metallen wiedergegeben, obwohl hier eine Ungewißheit darüber besteht, was für fremde Bestandteile oder welche okkludierten Gase an der Oberfläche vorhanden gewesen. *Pt* oder *Au* reagiert in Alkalien negativ, in Säuren positiv auf Licht [Becquerel 2, 7]. Ein Blech aus Platin auf Silber, das 20 Jahre Luft und Licht ausgesetzt war, ist stark negativ empfindlich in H_2O, ebenso Platinblech, das früher zu Polarisationsversuchen benutzt worden, auch wenn es frisch geputzt ist [Hankel 12]. Nach demselben wird blankes Silber in Wasser positiv, Silber, auf Platin niedergeschlagen, negativ.

Cu, *Zn*, *Fe*, *Pb* in ihren Salzlösungen reagieren positiv, *Hg* negativ [Pacinotti 9].

Eine *Zn*-Platte in kohlensäurehaltigem Wasser wird zuerst im Drummondschen Licht positiv, dann negativ [Minchin 17]. *Bi* in Wasser wird negativ, positiv, wenn dem Wasser Wismutchlorid beigemengt ist [Minchin 26].

Zinn in Wasser wird zu Anfang fast stets positiv [Hankel 12, Minchin 26], nach einiger Belichtungszeit stark negativ [26], Selen in Wasser negativ [Sabine 15].

Wird der *Hg*-Meniskus eines Kapillarelektrometers durch die Sonne bestrahlt, so zieht er sich zurück, als würde er mit Wasserstoff polarisiert. Die Erscheinung tritt nicht ein, wenn man das obere und untere *Hg* metallisch verbindet [Moser 21].

Schließlich sind von Minchin [26] Versuche mit Metallen gemacht worden, die in einer sehr schlecht leitenden Flüssigkeit sich befanden. Silber in Eosin wird zu Anfang negativ, dann positiv, die positive Wirkung nimmt bei Abdunkeln noch etwas zu, ehe sie verschwindet. Eine mit *Sn*-Salzen bedeckte *Sn*-Platte wird in absolutem Alkohol negativ, nachdem sie aber in Pyrogallussäure, wo sie unempfind-

lich ist, gestanden hat und von da in den Alkohol nach Abwischen zurückgebracht worden ist, positiv. Sehr empfindlich positiv ist eine *Sn*-Platte, die in einem Bade von $AmNO_3$, HNO_3 und H_2O mit einer Oberflächenschicht bedeckt worden ist, in Methylalkohol. Aufgetragen auf Aluminium (oder anderes Metall außer Kupfer), reagiert Selen in verschiedenen schlecht leitenden Flüssigkeiten, am besten in Azeton.

Empfindlichkeit. Schon gegen kleine Lichteindrücke oder geringe Änderungen in der Belichtungsstärke reagieren die Platten zum Teil recht empfindlich. Die anodisch polarisierte Goldelektrode [36] reagiert auf alle Schwankungen der Bogenlampe prompt, Silbersulfid auf Silber [22] zeigt bei empfindlichem Galvanometer noch die Wirkung eines Lichtes in mehreren Metern Entfernung, ähnlich Chlorsilber [7]. Die Größe der Einwirkung kann bei geeigneten Kombinationen für gute Intensität des Lichts 0,1 Volt und darüber betragen [13, 17, 20, 23, 26, 35, 36].

Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts. Von Einfluß auf die Wirksamkeit ist die Wellenlänge des auffallenden Lichts. In den meisten Fällen ist die größte Wirksamkeit im violetten Teil des Spektrums [Pacinotti 9]. Bei *Pt*- oder *Au*-Elektrode [2, 15] und der mit Jodschicht bedeckten Silberplatte [7] nimmt die Einwirkung ständig vom Violett zum Rot ab, wo sie gleich Null ist. Rot hindert ferner die Wirkung beim *Cu* im Daniellelement [16], *Zn* [17], *Sn* in Methylalkohol [26]. Bei *Sn* in Wasser wirkt auch grünes Licht neben dem roten nicht [12].

Die Selen-Aluminiumplatte [26] ist überall gut empfindlich, am meisten im Gelb nahe am Grün, aber nur etwa 20—25 Proz. mehr als in den übrigen Gebieten. Ebenso überall etwa gleiche Empfindlichkeit hat oxydiertes Kupfer in Metallhaloiden [Gouy u. Rigollot 23]. Anodisch polarisiertes Messing [7] hat seine größte Empfindlichkeit im Grün, Silbersulfid in Kaliumsulfat seine geringste Empfindlichkeit für Grün.

Frisch geputztes Kupfer in Wasser [12] hat eine von sehr kleinen Werten bei Rot bis zu großen im mittleren Blau wachsende positive Empfindlichkeit, für dunkles Violett wird sie wieder etwas kleiner. In dem an blauen und violetten Strahlen armen Gaslicht findet man daher geringe Wirkung, größere dagegen bei Magnesiumlicht. Hat man an der Platte Oxydationsprozesse vorgenommen, so tritt für blaue und rote Beleuchtung ein Richtungsunterschied hervor. Bei schwacher Oxydation bleibt die Wirkung im Rot klein, für Gelb und Grün ist sie erst negativ, bald aber positiv, und wächst nach Verdunkeln zunächst noch weiter im positiven Sinne. Für Blau und Violett tritt nur positive Wirkung

ein, die auch nach Verdunklung sofort verschwindet. Bei starker Oxydation reagiert bei Beginn der roten Bestrahlung die Elektrode stark negativ, diese Wirkung nimmt mit der Zeit etwas ab. Für Hellgelb ist es ähnlich, nur geht hier nach Verdunkelung die Wirkung auf einige Zeit in die positive über. Bei Grün ist wesentlich positive Wirkung vorhanden; nur zu Anfang tritt bei manchen Platten eine negative auf. Bei Verdunkelung erfolgt sofortiger Zurückgang. Nur positive Wirkung findet auch statt bei Blau und Violett. Hier ist die Wirkung sogar größer als in freier Sonne. Abblendung des Lichts ruft sofortiges Verschwinden der Wirkung hervor. Diese Versuche sind ausgeführt mit Hilfe farbiger Gläser, durch die das Sonnenlicht hindurchgeht.

In $Cu\,SO_4$ wird der Kupferstreifen hinter blauem Glase erst positiv, dann stark negativ. Die Wirkung nimmt nach den weniger brechbaren Strahlen zu ab und verschwindet im Rot. Nur im Blau ist eine wesentliche Wirkung (positiv) vorhanden bei stark oxydiertem Kupfer, schwach ist sie hinter grünem und gelbem Glase, hinter rotem ist sie Null. Eine Chlorsilberschicht auf Platin besitzt dieselbe Empfindlichkeit wie das Auge, wird daher als Photometer vorgeschlagen [Becquerel 7].

An einer der anodisch polarisierten Goldelektroden finden Bose und Kochan eine starke positive Wirkung für rotes Licht, eine noch kräftigere negative für blaues, während für gelbe und grüne Strahlen so gut wie gar keine Einwirkung vorhanden ist [35]. In anderen Fällen zeigt sich die positive Wirkung im Rot nicht, sondern auch hier tritt Verringerung des Potentials ein [36].

Der Effekt ist nicht auf das Gebiet des sichtbaren Spektrums beschränkt. Die Becquerelsche Silberplatte mit Ag_2Cl [7] ist gegen ultrarote und ultraviolette Strahlen empfindlich, wenn sie nicht vor Eintauchen in die Zelle erhitzt worden ist. Rigollot [32] findet das Maximum der Wirkung im Ultrarot für Schwefelsilber, im Ultraviolett für Kupferjodür. Eine der von Bose und Kochan benutzten Goldelektroden ist im Ultrarot empfindlich, für alle ist Empfindlichkeit im Ultraviolett wahrscheinlich. Versuche mit Röntgenstrahlen haben eine ganz bedeutende Wirkung, die vergleichbar ist mit der des weißen Bogenlichts [35, 36].

Ein eigentümliches Verhalten beobachtet Becquerel [7] an einer mit Jodsilber bedeckten Silberplatte. Läßt man die Teile des Spektrums zuerst in der Richtung von Rot nach Blau nacheinander auf die Platte einwirken, so ist erst im Blau, von F ab, Empfindlichkeit zu bemerken, das Maximum liegt zwischen den Linien G und H. Jenseits P ist keine Wirkung mehr vorhanden. Geht man jetzt rückwärts, nach der

roten Seite zu, so findet man auch in dem zu Anfang unempfindlichen Teil Wirksamkeit mit einem Maximum zwischen *D* und *E*. Durchläuft man in derselben Weise mit der Platte einigemal das Spektrum hin und her, so ändert sich an der Empfindlichkeit im Gebiet zwischen *F* und *P* nichts, dagegen nimmt die zwischen *A* und *F* mit jedem Male zu, bis schließlich das Maximum zwischen *E* und *D* etwa dieselbe Größe besitzt wie das zwischen *G* und *H*. Es tritt also die auffallende Erscheinung ein, daß das Jodid für ein Farbengebiet erst durch die Wirkung eines anderen empfindlich gemacht wird.

Sensibilisierung. Ebenso wie in der photographischen Technik kann auch hier durch beigemengte Farbstoffe die Empfindlichkeit, besonders für bestimmte Farben, erhöht werden. Die Farbstoffe sind zum großen Teil dieselben wie die dort verwendeten. So wird z. B. der Photoeffekt an einer jodierten Silberplatte, der ohne Bearbeitung 0,07 Volt betrug, durch vorheriges Baden der Platte in Erythrosinlösung auf 0,25 Volt erhöht [Moser 20]. Eingehendere Untersuchungen über den Einfluß von Farbstoffen haben Minchin und besonders Rigollot angestellt. Auf *Ag*-Platten wird eine Silbersalzschicht niedergeschlagen, der Eosin, Fluorescein oder eine Anilinfarbe in Gelatine- oder Kollodiumemulsion beigemengt ist [Minchin 26]. Eosin verstärkt am meisten die Empfindlichkeit. Die Platte wird negativ für Chlorid, Bromid, für Jodid, Sulfid und Nitrat positiv. Für alle Kombinationen außer Silbersulfid nimmt die Empfindlichkeit von der blauen Seite des Spektrums nach der roten hin ab, für Silbersulfid befindet sich das Minimum der Empfindlichkeit im Grün. Ist Naphthalinrot als Farbstoff verwendet worden, so reagiert die Platte auf blaues Licht positiv, auf Strahlen des äußersten Rot negativ, aber auch hier ist, absolut genommen, die Wirkung blauer Strahlen größer.

Ähnliche Erscheinungen beobachtet Rigollot [28, 32] an Kupfer mit Oxyd, Sulfid oder Haloid, Zinn mit Oxyd oder Sulfid, Silber mit Sulfid bedeckt und mit Farbstoffen — Eosin, Erythrosin, Jafranin, Ponceau, Malachitgrün, Kristallgrün, Wasserblau, Melanitgelb, Cyanin, Formylviolett, Methylviolett — überzogen. Die Platten stehen in Alkalisalzen. Die belichtete Platte nimmt Potentialerhöhung an. Auch hier erfolgt Vergrößerung der Wirkung gegenüber der Platte, wenn sie nicht mit Farbstoff bedeckt ist. Die Wirksamkeit des Farbstoffes bleibt auch noch erhalten, wenn die Platte, nachdem sie in die Lösung des Stoffs eingetaucht worden ist, feucht abgewischt wird. Es ist also nur eine sehr geringe Farbstoffmenge nötig. Die Vermehrung der Empfindlichkeit hängt nicht ab vom Elektrolyten, sondern nur von der

färbenden Schicht, so daß der Sensibilisator die Platte auf denselben Wert der Empfindlichkeit bringt, welchen Wert sie auch zu Anfang, ohne Sensibilisierung gehabt hat. So werden verschiedene Platten, bei denen die ohne Sensibilisierung durch Licht erzeugte Potentialerhöhung zwischen 5 und $200 \cdot 10^{-5}$ Volt lag, alle auf den gemeinschaftlichen Wert der Empfindlichkeit $300 \cdot 10^{-5}$ Volt gebracht.

Untersuchungen im Spektrum des Rowlandschen Konkavgitters zeigen, daß ein Farbstoff für eine ganz bestimmte Farbe eine maximale Steigerung der Empfindlichkeit hervorruft, diese Farbe hängt nur von ihm selbst, nicht von der darunter liegenden Metallverbindung ab, z. B. Kristallgrün steigert die Empfindlichkeit besonders für Rot. Gegenüber der nicht sensibilisierten Platte ist eine mehr als 40fache Steigerung vorhanden für $\lambda = 650\ \mu\mu$, für $\lambda = 450\ \mu\mu$ kaum die doppelte.

Rigollot gibt [32] eine Zusammenstellung von Kombinationen dieser Art, deren Empfindlichkeitsmaximum durch das ganze Spektrum vom äußersten Rot bis zum äußersten Violett verteilt ist.

Die Annahme, daß der Hauptempfindlichkeitsbereich zusammenfällt mit der Absorptionsbande des betreffenden Farbstoffes, hat sich nicht bestätigt, er liegt vielmehr etwas weiter nach größeren Wellenlängen zu.

Abhängigkeit der erzeugten Potentialänderung von der Stärke des auffallenden Lichts. Für oxydierte *Sn*-Platte in Methylalkohol findet Minchin [26], daß die Potentialänderung umgekehrt proportional zum Abstande der Lichtquelle sich ändert, also proportional ist zur Quadratwurzel aus der Lichtstärke. Andere Beobachter finden Proportionalität zur Lichtstärke selbst, so Rigollot [25] bei Arbeiten mit Drummondschem Kalklicht an oxydierten *Cu*-Platten; gleiche Resultate, allerdings nur mit der Einschränkung auf kurze Beobachtungszeit, erhält Allegretti [34] bei Kupfersulfid und -jodid und Silberjodid in Jodnatriumlösung, nicht aber für Silbersulfid. Für die Becquerelsche Kombination: Silber mit Silbersubchlorid findet Egoroff [11] genaue Proportionalität zwischen Lichtstärke und auftretendem Strom. Doch weist Buti [27] demgegenüber daraufhin, daß dies Gesetz nur für schwächere Helligkeiten Geltung besitzt. Bei hellerer Lichtquelle wächst die Lichtstärke schneller als der Strom, also auch schneller als die Potentialänderung. Luggin [31] findet für geringe Lichtstärken die Gleichung für den auftretenden Strom $i = -(v - V)\frac{L}{b}$, wo V eine Größe ist, die durch den Beobachter willkürlich für das Experiment festgesetzt werden kann (vgl. unten) und

v nur von der Lichtstärke L abhängt, b ist für konstantes V wenigstens annähernd konstant, v nimmt zu proportional dem Logarithmus der Lichtstärke, bleibt man also bei kleinen Lichtstärken, so bleibt $v - V$ leidlich konstant, also i proportional zu L, aber nicht mehr gilt das, will man diese Gleichung auf größere Lichtstärken extrapolieren.

Schwankungen in der Empfindlichkeit. Auch bei unveränderter Anordnung der empfindlichen Zelle ist bei fester Lichtstärke nicht stets der gleiche Effekt vorhanden. Die größte Empfindlichkeit stellt sich zum Teil erst nach einiger Zeit ein [Minchin 26], zwischen den einzelnen Beleuchtungen, besonders intensiven, müssen für manche Kombinationen längere Zwischenräume, gewissermaßen zur Erholung, liegen [Luggin 29]. Außerdem nimmt die Empfindlichkeit wohl mit der Zeit ab [Luggin 29, Chaperon u. Mercadier 22], allerdings nach ganz verschieden langer Zeit, so ist Silber, mit Bromdämpfen bedeckt, nach 10 Minuten bereits unempfindlich, andere Kombinationen haben nach Tagen und Monaten noch die alte Empfindlichkeit [Chaperon u. Mercadier 22, Borgmann 19, Kochan 36].

Auch zwei in ganz gleicher Weise hergestellte Platten brauchen nicht gleiche Empfindlichkeit zu haben [Allegretti 34, Becquerel 7]. Aber bei der Schwierigkeit, zwei absolut gleiche Platten herzustellen, und der geringen Stoffmenge, die den Effekt ändern kann, ist dieses Ergebnis nicht auffallend.

Ohne äußeren Grund werden Sn-Platten in Methylalkohol [Minchin 26] zuweilen unempfindlich. Durch schwachen Schlag oder Einwirkung elektrischer Wellen wird die Empfindlichkeit wieder hergestellt. Durch Schlag kann auch eine empfindliche Platte in eine unempfindliche verwandelt, sogar das Vorzeichen der Wirkung geändert werden. Vielleicht sind damit zusammenzustellen einige Beobachtungen von Kochan [36] an anodisch polarisierten Golddrähten.

Geschwindigkeit des Eintritts und des Verschwindens der Lichtwirkung. Wird eine lichtempfindliche Platte aus dem Dunkeln ins Helle gebracht, so nimmt in einigen Fällen das Potential sofort einen neuen konstanten Wert an, so bei Silbersulfid auf Silber in beliebigem Elektrolyt [Chaperon u. Mercadier 22], oxydiertem Kupfer in Metallhaloiden [Gouy u. Rigollot 23], Silbersubchlorid auf Silber in Wasser [Becquerel 7]. In der ersten Zeit findet auch Minchin [26] eine fast momentane Änderung bei Selen-Aluminium.

In der Regel findet aber der Übergang vom alten Potential zum neuen mit endlicher Änderungsgeschwindigkeit statt [Griveaux 24, Bose u. Kochan 35, Kochan 36, Luggin 29].

Die Änderungsgeschwindigkeit ist konstant bei schwacher Beleuchtung [Luggin 29], bei hellerer Beleuchtung wird sie mit zunehmender Zeit kleiner. Eine Abnahme der Änderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Zeit finden auch Bose und Kochan [35, 36]. Ist V_∞ der endgültige Potentialwert, dem die Platte im Licht zustrebt, V ihr Potential zur Zeit t, B, k, α Konstante, so gilt nach Minchin [26] $V = V_\infty + Be^{-kt}$, nach Luggin [31] die ganz ähnliche Gleichung $V = V_\infty (1 - e^{\alpha t})$. Mit zunehmender Lichtstärke wächst die Änderungsgeschwindigkeit [Luggin 29, Bose, Kochan 35, 36]. Für dieselbe Lichtstärke ist sie nicht konstant, wenn zwischendurch mit großer Intensität belichtet worden ist.

In entsprechender Weise geht das Verschwinden der erzeugten E.M.K. bei Verdunkelung vor sich. Sofortiges Verschwinden fanden Pellat [16], Chaperon u. Mercadier [22], Gouy u. Rigollot [23]. Meistens erfolgt auch der Rückgang allmählich [Sabine 15, Laur 18, Becquerel 7], die Rückkehr zum Anfangspotential ist sogar vielfach erst nach erheblich längerer Zeit vollendet als das Entstehen des Lichtpotentials [Minchin 26, Hankel 12, Bose u. Kochan 35, 36]. Sie hängt ab von Dauer und Intensität vorhergegangener Belichtung [Luggin 29]; nach Bestrahlung durch Röntgenröhre ist nach fünf Tagen der ursprüngliche Potentialwert für Dunkelheit noch nicht erreicht [Kochan 36].

In allen Fällen aber beginnt der Eintritt der Wirkung sofort mit der Bestrahlung. Daher haben einige Untersuchungen zum Ziel gehabt, festzustellen, wie weit die Platten auf sehr rasche Veränderungen des Lichts reagieren können. Durch eine durchlöcherte, rotierende Scheibe fällt Licht in kurzen Unterbrechungen auf eine lichtempfindliche Platte, die den einen Pol einer galvanischen Zelle bildet, in deren Stromkreis ein Telephon eingeschaltet ist. In einigen Fällen reagiert das Telephon [Chaperon u. Mercadier 22, Soret 37]. Dabei finden Chaperon und Mercadier, daß die photoelektrische Einwirkung in weniger als $5 \cdot 10^{-4}$ sec eintritt.

Indes nicht überall ist die Änderung der erzeugten E.M.K. so rasch. Eine oberflächlich chlorierte Silberelektrode, die in konzentrierter Salzsäure im Telephon einen Ton entstehen läßt [37], wird dafür unempfindlich, wenn verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt dient [37], Minchin [26].

Theorie. Gleich die ersten Versuche haben Becquerel dahin geführt, eine Theorie für diese Art lichtelektrischer Vorgänge aufzustellen, die auch jetzt noch die Grundlage für ihre Erklärung bildet.

Freilich sind noch nicht alle auftretenden Vorgänge hinreichend aufgeklärt.

Becquerel [7] geht von den Tatsachen aus, daß Platinplatten, bedeckt mit Silberchlorid, im Lichte positiv werden, und daß das Silberchlorid im Lichte in eine halogenärmere Verbindung, das Subchlorid, übergeht. Es wird also von dem Silberchlorid Chlor abgegeben, dadurch nimmt das Subchlorid positive Ladung an, die dann durch das in dünner Schicht leitende Subchlorid an die Platinplatte weitergegeben wird. Das Halogen muß aber wirklich abgegeben werden können, wenn eine deutliche Wirkung vorhanden sein soll, es darf also als Unterlage für das Haloid nicht Silber vorhanden sein, da dies sich sofort mit dem freiwerdenden Halogen verbindet, wodurch ein Prozeß eintritt, der dem vorigen gerade entgegengesetzt ist. In der Tat findet sich in solchem Falle auch ein nur geringer Effekt [Becquerel 7, Gouy u. Rigollot 23], besonders bei Chlorsilber, da sich ja dies Haloid am leichtesten bildet. Wenn nun eine dünne Jodschicht auf Silber im Licht positiv reagiert, so folgt, daß das Silber in eine niedrigere Jodierungsstufe übergegangen, die negative Reaktion bei dicker Schicht beweist, daß das Jod das Silber angreift. Kupferoxyd geht im Licht in Oxydul über [Schmidt 33].

Für alle übrigen Kombinationen gilt demnach entsprechend, daß eine Potentialerhöhung, ein positiver Einfluß, auftreten muß, wenn ein Reduktionsvorgang stattfindet, eine Erniedrigung bei Oxydationsvorgang.

Derartige chemische Prozesse finden nun ja auch tatsächlich statt. Die Silberhalogene ändern bekanntlich im Licht ihre Farbe ab und gehen in neue Verbindungen über. Wenn man aber nach Luggin [31] durch eine passende elektromotorische Gegenkraft es so einrichtet, daß kein oder nur ein geringer Strom zustande kommt, so erfolgt die Schwärzung des Silberbromids auch im Licht nur sehr langsam, entsprechend einer freiwilligen Zerlegung, wie sie auch im Dunkeln zu beobachten ist.

Ein frisch geputztes Kupferblech in gesättigter Kupfersulfatlösung zeigt sich nach Belichtung auf der bestrahlten Seite dunkelblaurot [Hankel 12]. Es hat also schließlich hier ein Oxydationsvorgang stattgefunden. Demgemäß ist auch der auftretende Strom, abgesehen vom Anfange, ein negativer gewesen. Zu Anfang war der Strom positiv, d. h. die äußerst dünne Oberflächenschicht, die wahrscheinlich vorhanden war, ist reduziert worden. Ist dagegen von vornherein eine dickere Oxydschicht vorhanden, so kann auch nur ein positiver Strom auftreten, wie es auch der Fall ist.

Es seien hier einige Beobachtungen über Veränderungen an den Oberflächenschichten angeschlossen.

Wird eine mit empfindlicher Oberflächenschicht bedeckte Metallplatte nur teilweise belichtet, so ändert sich auch nur der bestrahlte Teil in seiner chemischen Beschaffenheit, diese Änderung greift nicht auf die nebenliegenden Schichten über; daher sind auch nur die bestrahlten Schichten elektromotorisch wirksam [Minchin 26, Luggin 31]. Eine präparierte Zinnplatte in Wasser gibt nach Minchin zuerst erhöhtes, nachher erniedrigtes Potential. Belichtet man nur einige Stellen der Platte so lange, bis sie negativ reagiert, so kann man bei späterer Belichtung von derselben Platte positive und negative Effekte erhalten, oder auch gar keine, wenn gerade zwei genau entgegengesetzt reagierende Teile bestrahlt werden. Aus demselben Grunde können auch an gar nicht oder nicht gleichmäßig präparierten Platten entgegengesetzte Wirkungen gefunden werden. Nach Hirschson [38] können zwei Teile derselben Platte, verschieden belichtet, einen Strom durch den Elektrolyten unterhalten.

Eine Umkehrung dieser Erscheinungen läßt sich dadurch erreichen, daß man ohne Belichtung Strom durch eine Zelle schickt, deren Elektroden lichtempfindlich sind (*AgBr* auf *Ag* in *KBr*-Lösung). Die mit dem positiven Pole der Batterie verbundene Platte wird ohne weiteres geschwärzt, bei der Kathode stellt sich die Schwärzung bei Behandlung mit Pyrogallussäure ein, aber auch stets nur an den Teilen, durch die der Strom durchgegangen ist [Minchin 26].

Dagegen bleibt die Lichtwirkung nicht auf die obersten Teile der Schicht beschränkt, sondern greift auf die unteren über. Denn die Intensität der Wirkung ist z. B. bei dünner *AgBr*-Schicht auf Platin oder Gold geringer als bei dicker [Becquerel 7, Luggin 31]. Daher hört auch bei zu dünner Schicht die Wirksamkeit ganz auf [7]. (Freilich darf die Schicht eine gewisse, geringe Dicke nicht übersteigen, da sonst das Haloid nicht mehr leitet.) Die Dicke der Schicht kann ja sogar die Richtung der Wirkung ändern, vgl. Jod in dünner und dicker Schicht auf *Ag* [7].

Einige zu der Oxydations- und Reduktionstheorie passende Beobachtungen gibt Minchin [26] an. Bei der oberflächlich präparierten Zinnelektrode in Methylalkohol ist der Abfall des Potentials nach Verdunklung nicht momentan, kann es aber dadurch werden, daß man durch die Zelle einen kurzen Strom von einem Daniellelement schickt, so daß die lichtempfindliche Platte Anode ist. Da der Lichtstrom positiv gewesen, hat eine Reduktion stattgefunden, es wird jetzt aber durch

den Strom des Daniellelements der Sauerstoffverlust rückgängig gemacht. Stellt man dieselbe Verbindung her (unter Einschaltung eines großen Widerstandes in den Kreis des Daniellelements) und läßt man Licht auf die empfindliche Platte wirken, so wird die Wirkung des Lichts vergrößert, bei umgekehrter Schaltung tritt Verringerung der Lichtwirkung ein. Das Licht will an der Elektrode eine Reduktion vornehmen. Durch die erste Schaltung wird der Verlust an Sauerstoff fortwährend ersetzt, die Reduktion kann also besonders kräftig ansetzen. Bei der zweiten Schaltung wird schon durch das Daniellelement eine Reduktion vorgenommen, die des Lichts muß also schwächer werden. Eine Selen-Aluminiumplatte in Azeton wird bei Belichtung negativ, wir haben also Oxydationsvorgang, daher muß hier gerade die umgekehrte Schaltung wie vorhin nach Belichtung den Rückgang des Potentials auf den alten Wert beschleunigen, und ebenso bei Belichtung die Empfindlichkeit erhöhen. Der Versuch stimmt damit überein.

Wohl aus demselben Grunde reagiert [Luggin 29] eine mit Silberbromid bedeckte Platinelektrode in 0,1 norm. Bromkalilösung stärker positiv, wenn sie vorher im Dunkeln anodisch polarisiert worden ist.

Nach unseren jetzigen Anschauungen über den Stromerzeugungsprozeß in Elektrolyten wird also der Lösungsdruck der an den Elektroden vorhandenen, zerlegbaren Substanzen durch das Licht verändert (nicht aber der der reinen Metalle). Danach muß aber auch die lichtelektrische Wirkung abhängen von dem verwendeten Elektrolyten und bei gleichem Elektrolyten von dessen Konzentration. Es wird z. B. eine Halogenabgabe seitens der Schicht leichter erfolgen, wenn im Elektrolyt die Halogenkonzentration klein ist. Daher wohl auch das verschiedene Verhalten von oxydiertem Kupfer in Wasser und Schwefelsäure.

Für diese Abhängigkeit sprechen Versuche von Minchin [26]. Beleuchtet man eine von zwei gereinigten Silberplatten in Eosinlösung, so tritt ein positiver Strom auf, der bald einem negativen weicht. Dieselbe Richtung würde man finden, wenn die Platte von vornherein mit Eosin bedeckt gewesen wäre. Wird sie jetzt in Wasser eingetaucht, so verhält sie sich weiter wie eine Platte mit Eosinüberzug.

Wismut in Wasser ist stark positiv, negativ aber, wenn in dem Wasser $BiCl_3$ gelöst ist. Wird eine derartige Platte, nachdem sie in Wasser mit $BiCl_3$-Lösung belichtet worden ist, gewaschen und in reines Wasser gestellt, so gibt sie zuerst einen negativen Strom und erst nach einiger Zeit einen positiven. In der $BiCl_3$-Lösung erfolgt infolge des Lichts ein Angriff der Lösung auf das reine Wismut: negativer Strom; die

dadurch chlorierte Platte wird in reinem Wasser reduziert: positiver Strom, bis zum Verbrauch des Chlors. Es ist analog, wie im Daniellelement durch eine Verminderung des osmotischen Drucks der Kupfersulfatlösung mehr Kupfer in Lösung gehen kann (Nernst, Theoret. Chemie, 672, 1900).

Um quantitative Resultate zu erhalten, hat Griveaux [24] eine Anzahl Versuche angestellt. Zwei Silberplatten, bedeckt mit Silberhaloid, befinden sich in Trögen, durch die Lösungen des betreffenden Halogens, z. B. Jod, in wechselnder Konzentration strömen. Das Maximum, das bei Belichtung der einen Platte mit konstanter Lichtquelle die entstehende E.M.K. annimmt, vermindert sich mit zunehmender Konzentration. Bei konstanter Lichtstärke gibt es eine Konzentration, für die die zugehörige E.M.K. verschwindet. Wird dann die Konzentration weiter vergrößert, so bleibt die E.M.K. null. Je geringer die Lichtstärke, desto geringer diese Nullkonzentration. Abnahme der Empfindlichkeit mit wachsender Konzentration des Elektrolyten findet auch Kochan [36]. Unterbricht man die Zirkulation, nachdem die E.M.K. das zu der vorhandenen Konzentration zugehörige Maximum erreicht hat, so steigt die E.M.K. langsam und stetig weiter, bei erneuter Zirkulation geht sie in derselben Weise auf den ersten Wert zurück. Bei diesem letzten Versuch spielt eine Rolle der Einfluß des Lichts auf die Lösung, infolgedessen das Wasser, wie die Entfärbung der Jodlösung zeigt, durch das Jod zerlegt wird. Dadurch wird die Jodkonzentration der Lösung verringert, das muß eine Erhöhung der E.M.K. bewirken.

Die unter Einfluß des Lichts stattfindende Zerlegung des Silberhalogens ist zu betrachten als Dissoziation, ebenso wie sie die Wärme hervorbringt. Wenn kein Strom mehr auftritt, ist der Halogendruck des Silbersalzes an der Elektrode gleich dem Halogendruck der Lösung. Die Konzentration dieser Lösung kann nach Griveaux als Maß für den Dissoziationsdruck des belichteten Silbersalzes bei der betreffenden Lichtstärke gelten.

Dieser letzte Schluß geht nach Luggin zu weit [31]. Es befindet sich bei den erwähnten Versuchen Silberhalogen als trennende Schicht zwischen Silber und freiem Halogen. Vergrößert man die Konzentration, so wird der Angriff der Lösung auf das Silber lebhafter und der des Silberhalogens tritt zurück, wenn nicht die Lichtquelle verstärkt wird. Wenn nun kein Strom mehr auftritt, so reicht der Einfluß des Lichts auf das Silberhalogen und der auf die Lösung zusammen nicht aus dazu. Um zu richtigeren Resultaten zu gelangen, stellt sich Luggin

die Aufgabe, die photoelektrische Leistung bei verschiedenen Grundpotentialen der Platte zu bestimmen.

Luggins Versuche [31]. Von außen wird ständig ein Strom durch den Elektrolyten, in dem die empfindliche Platte steht, geschickt, und zwar derart, daß das Potential der Platte für einen Versuch konstant bleibt. Fällt Licht auf die Elektrode, so würde das Potential geändert, wenn nicht gleichzeitig auch jener äußere Strom geändert würde. Die Größe dieser Änderung ist gleich dem Strom, den das Licht für sich allein, ohne äußeren Strom, hervorrufen würde. Luggin bezeichnet sie daher als Photostrom. Es wird die Abhängigkeit des Photostroms vom Anfangspotential der Platte untersucht. Ein Photostrom, der Anionen von der belichteten Platte fortführt, ist positiv oder „normal", der Anionen zuführt, negativ oder — wegen gewisser Beziehungen zu photographischen Beobachtungen — ein „Solarisationsstrom". Steht eine mit Silberhalogen bedeckte Platinplatte in dem entsprechenden Kalisalz, z. B. $AgBr$ in KBr, so muß ein normaler Photostrom das Br, das das belichtete $AgBr$ an die Metallplatte in der Sekunde abgibt, wieder entfernen. Sonst müßte das Potential der Platte infolge der Vermehrung der Brommenge so lange steigen, bis nach einiger Zeit die weitere Br-Abgabe seitens der lichtempfindlichen Schicht durch freiwillige Depolarisation des Elektrodenmetalls kompensiert würde. Die darunter liegende Metallplatte ist wesentlich für das Zustandekommen der lichtelektrischen Einwirkung.

Der Bromabgabe an die Elektrode kann nun aber von vornherein entgegengearbeitet werden, indem dieser ein gewisses Anfangspotential gegeben wird. Dadurch ist es möglich, die Stärke des Photostroms zu verringern oder ihn zu vernichten. Im letzten Falle hält das Potential der polarisierten Elektrode dem Bromdruck des nach Zersetzung strebenden belichteten Bromsilbers das Gleichgewicht. Das betreffende Potential wird daher auch als Gleichgewichtspotential bezeichnet, es charakterisiert das Bestreben des Bromsilbers, im Lichte Brom abzugeben. Soll der Vorgang in dieser einfachen Weise vorsichgehen, so muß gelten $v - V = ib$, wo v jenes Gleichgewichtspotential, V irgend ein anderes Anfangspotential, i den bei diesem auftretenden Photostrom und b eine Konstante bedeutet.

Für geringe Lichtstärken stimmt diese Gleichung, die $(i\ V)$ Kurven verlaufen geradlinig. Doch bleiben für verschiedene Versuche mit der gleichen Lichtstärke v und b nicht konstant. Läßt man dauernd V hoch, so gehen die Werte von v und b allmählich in die Höhe und bleiben auch hoch, wenn man mit V auf niedere Werte zurückgeht.

Diese Erhöhung von v hängt wahrscheinlich mit dem Vermögen der Silberhalogene zusammen, freies Halogen zu absorbieren. Dadurch ist es möglich, normale Ströme zu erhalten, auch wenn man die Elektrode über das ursprüngliche Gleichgewichtspotential hinaus polarisiert.

Nicht mehr gilt obige Gleichung bei großen Lichtstärken, dann liegt die (i V) Kurve konvex gegen den Anfangspunkt. Offenbar ist bei derartigen Versuchen die Bromabgabe sehr bedeutend, und da ja die ganze Dicke der Schicht beteiligt ist, können wahrscheinlich die oberen, am stärksten belichteten Teile ihr Brom nicht rasch genug an die darunter liegenden abgeben, es muß das ähnliche Wirkung haben, wie wenn die Metallplatte von Hause aus ein höheres Potential hätte. Die i-Werte werden also rascher abnehmen.

Hat man nun eine Platte vorher auf hohes Potential, das über dem ursprünglichen v liegt, gebracht, so entsteht zu Anfang wieder ein normaler Strom, der nimmt jedoch bald ab und wird negativ, Polarisationsstrom. Während der normale Strom bei Verdunklung sofort verschwindet, geht der Solarisationsstrom nur allmählich zurück, wächst sogar bisweilen noch weiter an.

Läßt man ohne äußeren Strom das Potential durch Belichtung auf das Maximum anwachsen, so kann auch hier die Solarisation Störung hervorrufen; anstatt nach einiger Zeit Konstanz zu erreichen, beginnt das Potential häufig zu sinken und geht nach Verdunklung häufig noch unter den ursprünglichen Wert herunter.

Wir haben es also mit einer Zusammenwirkung zweier Vorgänge zu tun, die einander entgegengerichtet sind und von denen der eine sofort mit dem Licht auftritt und verschwindet, der andere aber erst nach einiger Zeit merklich wird und ebenso auch nur allmählich zurückgeht. Daher auch die ähnlichen Beobachtungen von Hankel [12].

Da der Solarisationsvorgang und der normale einander entgegenwirken, so kann, wenn bei Verdunklung, der zweite momentan, der andere aber nur allmählich aufhört nach Abblendung des Lichts eine Verstärkung eines fließenden Photostroms entstehen, wenn es sich um einen Solarisationsstrom handelt, oder ein fließender normaler weicht einem negativen.

Der Solarisationsvorgang könnte einfach eine Umkehrung des normalen und dadurch hervorgerufen sein, daß der äußere Halogendruck über den Gleichgewichtsdruck hinaus gestiegen ist, so daß jetzt umgekehrt eine Bildung von Silberhalogen erfolgt. Doch ist das wohl kaum anzunehmen. Eine Platinplatte mit Chlorsilberschicht in Kaliumchlorid zeigt für den normalen Verlauf bei gelbem und blauem Licht

ziemlich gleiches Verhalten, es finden also auch gleiche Zersetzungsvorgänge statt. Im gelben Licht ist jedoch eine größere Neigung zur Solarisation vorhanden. Dieser Einfluß der Farbe spricht gegen eine einfache Umkehrung. Der Oxydationsprozeß, um den es sich hier handelt, braucht ja auch nicht in einer Aufnahme von Halogen zu bestehen. Vielleicht ist der Solarisationsprozeß ganz unabhängig von dem normalen, nur wird er erst merklich, wenn bereits eine größere Umsetzung stattgefunden hat. Daß es sich bei den unter Einfluß des Lichts abspielenden Vorgängen überhaupt nicht um reversible Vorgänge handelt, geht aus Messungen von Kochan [36] hervor, wenigstens für die Goldanode. Aus der Helmholtzschen Gleichung $E = q + T\frac{dE}{dT}$ müßte bei reversiblem Prozeß sich aus der Differenz der Temperaturkoeffizienten für dunkles und helles Element die Differenz der beiden zugehörigen E.M.K. der gebildeten Zelle für bestimmte Temperaturen ergeben. Das ist aber nicht der Fall.

Den Einfluß des Anfangspotentials auf den photoelektrischen Effekt untersucht auch Schmidt [33] an CuO in $NaOH$. Bei niedrigem Potential findet er ebenfalls durchweg die gleiche Wirkung: Potentialerhöhung, bei hohen Potentialwerten wirkt hier besonders Blau im Sinne Luggins solarisierend, während Rot auch jetzt noch Potentialerhöhung hervorruft. Kupferoxyd erleidet auch im Dunkeln eine langsame Änderung, infolge deren sein Potential sinkt; diese Umwandlung kann durch blaues Licht beschleunigt werden, Rot ist darauf ohne Einfluß. An der Goldelektrode wirkt nur bei hohem Potential Rot erhöhend [Kochan 36].

Wie oben erwähnt, treten Solarisationsvorgänge besonders auf bei Elektroden, die über ihr Gleichgewichtspotential polarisiert sind, also bei hohem Anfangspotential und geringer Lichtstärke. Haben wir als Elektrolyten aber einen solchen, der sehr begierig das Halogen aufnimmt ($AgNO_3$), so finden wir auch bei hohem Potential und geringer Lichtstärke nur normale Ströme.

Wenn Chaperon und Mercadier bei Ag mit Ag_2S finden, daß es in Alkalisulfiden nicht wirksam ist, so rührt nach Luggin das daher, daß das Ag in Schwefelnatrium z. B. ein um fast $1^1/_2$ Volt niedrigeres Potential besitzt als in Silbernitrat. Da bei Silbersulfid nur Solarisationsströme auftreten und diese mit Verminderung des Potentials abnehmen, so ist leicht erklärlich, daß in Na_2S keine Empfindlichkeit mehr vorhanden ist. Becquerel erhält an jodierten Silberplatten keine normalen Ströme, deshalb, weil ihr Potential hoch über ihrem

Gleichgewichtspotential liegt. Das Gleichgewichtspotential liegt nämlich erheblich unter dem einer Silberplatte in Chlorkalium.

Wenn die Arrheniussche Annahme richtig ist, daß die Silberhalogene im Licht leitend werden und zwar elektrolytisch (Wien. Ber. **96**, 1887), so würde einfach im Licht infolge der Dissoziierung der Bestandteile des Silberhalogens der osmotische Druck und infolgedessen das Gleichgewichtspotential v wachsen. Steht ein Bromion der Bromsilberschicht infolge der Lichtstärke L_1 unter dem Druck p_1, bei L_2 unter p_2, so würde für $L_2 < L_1$ die freie Energie des Bromions im ersten Falle größer sein um $96450\ RT \lg n \frac{p_1}{p_2}$.

(Eingegangen 11. Juni 1905.)

Neuere Forschungen über die Bildung der Stickstoffoxyde.[1]

Von **Wilhelm Biltz.**

Das Gebiet der Stickoxyde interessiert zur Zeit den praktischen wie den theoretischen Chemiker in gleicher Weise. Die technische Lösung des Problems der Salpetersäuredarstellung aus den in beliebigen Mengen kostenlos zur Verfügung stehenden Elementen ist das Ziel des einen, die Ermittlung der zum Teil erst bei extremen Temperaturen meßbaren chemischen Gleichgewichte die Aufgabe des anderen. Durch eine Reihe neuerer und jüngster Arbeiten hat die Lösung der zweiten Frage einen gewissen Grad der Abrundung erhalten, so daß der Versuch am Platze erscheint, die auf diesem Gebiete gewonnenen Forschungsergebnisse zu einer Übersicht zu vereinigen, zumal sie, abgesehen von ihrer z. T. hohen wirtschaftlichen Bedeutung, vielleicht um deswillen besonders der Kenntnisnahme auch durch aktiv minder beteiligte Kreise wert sind,

---

1) Der Hauptinhalt dieses Aufsatzes wurde in ähnlicher Form auf dem „naturwissenschaftlichen Ferienkursus für Lehrer an höheren Schulen" Ostern dieses Jahres in Göttingen vorgetragen.

Vieles von dem nachstehenden findet sich unter gleichen Gesichtspunkten, wenn auch in anderer Anordnung in dem, in diesen Tagen erschienenen Buche von Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen enthalten, auf welches aktuelle Werk hinzuweisen, ich hier nicht unterlassen möchte. W. B.

weil in der Chemie der Stickoxyde zur Zeit eine Antwort für die typische Fragestellung der mathematisch-physikalisch befruchteten Chemie vorliegt. Wenn sich dieses Ziel dahin präzisiert, zu beantworten „welche chemischen Vorgänge sich bei gegebener Anordnung eines endlich ausgedehnten Systems abspielen und welcher Zustand nach Verlauf einer bestimmten Zeit erreicht sein wird“ [1]), so darf dies für das Gebiet der Stickoxyde zum Teil als erreicht gelten.

Wir wollen zur Beantwortung der Frage: Was wird aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff bei bestimmter Temperatur? erstens zu beantworten suchen, in welcher Weise ein solches bei gleichbleibendem Drucke und wachsender Temperatur reagiert (Stickoxydsynthese); zweitens das Reaktionsprodukt mit einer äquivalenten oder überschüssigen Menge von Sauerstoff abkühlen (Bildung von Stickstoffdioxyd; Polymerisation von Stickstoffdioxyd) und drittens die Erscheinungen betrachten, welche bei der Abkühlung eines Gemenges von Stickoxyd mit einer zur Stickstoffdioxydbildung unzureichenden Menge von Sauerstoff eintreten (Bildung von Stickstofftrioxyd).

I. Stickoxydsynthese bei hohen Temperaturen.

Stickoxyd erscheint, wenn es auf chemischen Umwegen bereitet ist, als ein bei normalen Temperaturen völlig beständiger Körper. Wie V. Meyer mit C. Langer [2]) fand, reicht die Beständigkeit noch bis 1200°; erst bei 1690° konnte „vollständiger“ Zerfall beobachtet werden. Hiernach kann es zunächst den Anschein haben, als ob das Stickoxyd in die zahlreiche Reihe der bei hoher Temperatur dissoziierenden Stoffe zu rechnen sei, deren Kenntnis durch die Untersuchung eben jenes Forschers so ungemein gefördert ist. Daß dem indessen nicht so sein kann, lehrt ohne weiteres die Berücksichtigung der Stickoxydsynthese durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf Luft, sowie ferner die thermodynamische Behandlung der Reaktion.

Die Ausbeute (Konzentration) an Stickoxyd, welche man nach der Bildungsgleichung: $N_2 + O_2 = 2NO$ erhält, bestimmt sich zunächst nach dem Massenwirkungsgesetze von Guldberg und Waage aus den Konzentrationen der Komponenten und der Gleichgewichtskonstante K bei gegebener Temperatur:

---

1) Nernst, Theoret. Chem. S. 1.

2) Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig S. 66.

$$\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = K$$

oder

$$[NO] = \sqrt{K \cdot [N_2][O_2]}\ ^{1)},$$

worin, wie üblich, die in eckige Klammern geschlossenen Formeln die Konzentrationen der betreffenden Stoffe ausdrücken sollen. Über die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur, gleichbleibenden Druck vorausgesetzt, unterrichtet die von **van't Hoff** abgeleitete Differentialgleichung:

$$\frac{d\, ln\, K}{dT} = -\frac{U}{R T^2},$$

worin T die absolute Temperatur, U die Wärmetönung der Reaktion und R die Gaskonstante bedeutet. Aus der zwischen den Grenzen T_1 und T_2 integrierten Gleichung:

$$ln\, K_2 - ln\, K_1 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

läßt sich sofort ablesen, daß bei Reaktionen mit positiver Wärmetönung ($U > 0$) für $T_2 > T_1$ $K_2 < K_1$ wird. Umgekehrt wird die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion mit negativer Wärmetönung bei wachsender Temperatur größer, ein Ausdruck für die allgemeine Erfahrung, daß exotherme Reaktionen bei steigender Temperatur schlechtere, endotherme Reaktionen bei steigender Temperatur bessere Ausbeuten liefern, vorausgesetzt, daß die Wärmetönung bei eben jenen Temperaturen konstant bleibt. Für die Bildung des Stickoxyds gilt die thermochemische Beziehung:

$$N_2 + O_2 = 2\, NO - 432\, K\ ^{2)}.$$

Dem Umstande, daß also bei der Bildung von Stickoxyd aus den Elementen Wärme verbraucht wird, entsprechend, muß demnach die Oxydkonzentration im Gleichgewichtsgemische mit wachsender Temperatur steigen.

---

1) Eine quantitative Ausbeute an Stickoxyd aus einem gegebenen Stickstoff-Sauerstoffgemenge läßt sich, wie bei allen Gleichgewichten erzielen, wenn das Reaktionsprodukt im selben Maße, wie es sich bildet, durch eine Nebenreaktion der reagierenden Phase entzogen wird. Dieses Mittels hat sich bereits **Cavendish** bedient und das durch elektrische Entladungen in Luft gebildete Stickoxyd durch Oxydation zu Dioxyd und Lösen in Lauge als Nitrit-Nitratgemenge gebunden, ein Versuch, bei welchem, wie bekannt, ein als inaktiver Rest zurückbleibender Stoff erhalten wurde, den **Ramsay** später als Argon erkannte.

2) K = Wärmemenge, welche 1 g Wasser zwischen Sieden und Gefrieren abgibt. **Ostwald**, Lehrb. d. allg. Chem. II, 1, 73.

Der scheinbare Widerspruch zwischen den Beobachtungen von V. Meyer und C. Langer und der thermodynamischen Betrachtung löst sich in sehr einfacher Weise dahin, daß Stickoxyd bei normalen Temperaturen ein nicht im Gleichgewichte befindliches System darstellt, das in dieser Beziehung dem bei niedriger Temperatur ebenfalls „beständigen“ Knallgase vergleichbar ist, sich aber, abgesehen von dem Vorzeichen der Reaktionswärme, dadurch von jenem unterscheidet, daß die Geschwindigkeit, mit welcher es dem Gleichgewichtszustande zustrebt, selbst bei hohen Temperaturen (1200°) nur außerordentlich gering ist. Bei über 1700° wird das Gleichgewicht schneller eingestellt, dem indessen nur so wenig Stickoxyd entspricht, daß der Zerfall zunächst „vollständig“ erscheinen mag.

Wenn somit einerseits einleuchtet, daß bei normalen Temperaturen eine Stickoxydsynthese aussichtslos ist, so wird man andererseits durch die eigenartig kleine Zerfallgeschwindigkeit des einmal gebildeten Körpers in den Stand gesetzt, das bei höheren Temperaturen gebildete Oxyd auch außerhalb des Heizraumes zu konservieren. Ein mit Luft gefüllter Ballon, der an einer Stelle die erforderliche hohe Temperatur besitzt, wird, da dort entstehendes Oxyd durch Diffusion in die kälteren Teile gelangt und hier in einem abgeschreckten, überkalteten Zustande fortexistiert, nach genügend langer Zeit ein Gasgemenge von der annähernden Zusammensetzung enthalten, wie sie sich an der lokal erhitzten Stelle herstellt (Prinzip der heiß-kalten Röhre; Deville).

Mit Hilfe des genannten Prinzips ist es Muthmann in Gemeinschaft mit Hofer[1]) gelungen, bei sehr hohen Temperaturen ein bestehendes Gleichgewicht der fraglichen Art nachzuweisen und zu messen. Als Heizquelle diente ein durch Wechselstrom zwischen Platinelektroden erzeugter Lichtbogen; die trockene Luft befand sich in einem seitlich zur Einführung der Elektroden mit Tuben versehenen Literkolben. Nach 15—20 Minuten dauernder Einwirkung des Stromes — der Elektrizitätsausgleich fand nicht in Form eines Funkens, sondern einer Flamme statt — wurde der Kolbenrückstand analysiert. Die Ausbeute an Stickoxyd variierte hauptsächlich mit der Entfernung der Elektroden, also mit der Flammengröße:

Elektrodenentfernung:	0,4 cm	1,0 cm	1,5 cm
Volumproz. *NO*:	6,7 %	4,3 %	3,7 %

Reines Stickoxyd liefert bei gleicher Behandlung unter weitgehendem Zerfall ein Gasgemisch etwa gleichen Stickoxydgehaltes:

1) Ber. 36, 438, 1903.

Elektrodenentfernung:	0,4 cm	1.0 cm	1,5 cm	3,5 cm
Volumproz. NO:	5,0 %	4,5 %	4,6 %	1,3 %

Durch Erreichung des Gleichgewichtes von beiden Seiten ist die Existenz eines solchen bewiesen und, da die Temperatur der Flamme mit ihrer wachsenden Größe abnimmt, zugleich gezeigt, daß die Ausbeute an Oxyd, als eine Wirkung der Temperatur, mit dieser steigt.

Wenn für eine bestimmte Temperatur die Stickoxydausbeute und damit die Konstante K ermittelt ist, so läßt sich nach der van't Hoffschen Gleichung aus der bekannten Wärmetönung der Reaktion die Stickoxydausbeute für beliebige Temperaturen berechnen, vorausgesetzt, daß jene von der Temperatur unabhängig ist, und somit eine sehr vollständige Kenntnis des Gleichgewichtes erlangen. Diese Aufgabe, welche u. a. infolge der schwer meßbaren Temperatur des Flammenbogens in der Muthmann-Hoferschen Versuchsanordnung nicht vollständig behandelt werden konnte, ist in jüngster Zeit von Nernst[1]) gelöst und durch weitere Gleichgewichtsbestimmungen kontrolliert worden. Die zur Herstellung der Gleichgewichtsgemische dienende Versuchsanordnung war der Devilleschen heiß-kalten Röhre nachgebildet. Als Wärmequelle wurden elektrisch geheizte Röhren aus reinem Iridium (Schmelzp. 2200°) verwendet, deren Temperatur teils durch Thermoelemente, teils photometrisch gemessen wurde. Passierte bei einer Temperatur von über 1700° ein langsamer Luftstrom das Rohr, so stellte sich daselbst das Gleichgewicht vollständig ein; von erheblicher Bedeutung ist es nun, daß die Abkühlung der Gase so schnell vor sich geht, daß innerhalb des Abkühlungsgebietes keine erhebliche Gleichgewichtsänderung erfolgen kann. Man erreicht dies am einfachsten dadurch, daß man den Durchmesser des Ableitungsrohres möglichst eng wählt und damit eine möglichst große Strömungsgeschwindigkeit erzielt.

Für die Temperaturen t, die absoluten Temperaturen T, ergaben sich die folgenden Volumprozente Stickoxyd x:

$$t_1 = 1760\ (T_1 = 2033);\ x_1 = 0{,}64\ \%\ NO,$$
$$t_2 = 1922\ (T_2 = 2195);\ x_2 = 0{,}97\ \%\ NO.$$

Diese Daten gestatten zunächst die Wärmetönung der Reaktion aus der oben genannten Gleichung zu berechnen:

$$U = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}\, ln \frac{K_2}{K_1} = 2 \cdot 4{,}584 \frac{2033 \cdot 2195}{2033 - 2195} \log \frac{0{,}97}{0{,}64},$$
$$U = -\ 45\,600\ \text{cal} = -\ 456\ K.$$

Diese Zahl stimmt mit der thermochemisch ermittelten — 2.216

1) Göttinger Nachrichten 1904, Heft 4.

$= -432$ so weitgehend überein, daß die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur innerhalb des gewählten Temperaturintervalles hierdurch bewiesen ist.

Durch die Kenntnis der bei der Temperatur von 2200° absolut ermittelten Ausbeute an Stickoxyd und der soeben kontrollierten Wärmetönung ist man nunmehr in die Lage gesetzt, angeben zu können, wieviel Stickoxyd sich bei beliebigen Temperaturen aus beliebigen Gemischen der Komponenten bildet, indem man zunächst durch Einsetzen der in Frage kommenden Konzentrationen in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes:

$$K_{2200} = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

die Konstante K_{2200} bestimmt. Da $[NO] = 0{,}99$ Volumprozente gemessen ist, folgt aus dem Gehalte der Luft an Sauerstoff und Stickstoff die Konzentration $[O_2]$ und $[N_2]$ ohne weiteres. Durch Einsetzen von $T_1 = 2200^0$ und des Wertes K_{2200} ergibt sich, da U und R bekannt sind, aus der van't Hoffschen Gleichung:

$$ln\, K_2 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{2200}\right) + ln\, K_{2200}$$

K_2 für die Temperatur T_2 und damit die gesuchte Ausbeute an Stickoxyd. In dieser Art ist von Nernst eine Tabelle für die Temperaturen von 1500° bis 3200° absolut berechnet worden:

T	$[NO]$	T	$[NO]$
1500	0,10	2400	1,50
1600	0,16	2500	1,79
1700	0,23	2600	2,10
1800	0,34	2700	2,46
1900	0,46	2800	2,83
2000	0,61	2900	3,20
2100	0,79	3000	3,60
2200	0,99	3200	4,43
2300	1,23		

Das Vertrauen, das man zu den vorstehenden Zahlen hegen darf, wird nun in ganz außerordentlicher Weise dadurch verstärkt, daß es Nernst gelungen ist, bei tieferen, als den der Berechnung zugrunde liegenden Temperaturen sowohl, wie auch bei höheren Temperaturen Messungen auszuführen, deren Ergebnisse mit den berechneten Zahlen in ausgezeichneter Übereinstimmung stehen.

Diese Messungen gründen sich auf die Anwendung der Prinzipien der chemischen Kinetik für den vorliegenden Fall.

Ist es nämlich aus irgend einem Grunde nicht möglich, die nach Erreichung des chemischen Gleichgewichtes herrschenden Konzentrationen zu messen, so kann man diese dennoch aus der Kenntnis der Geschwindigkeiten ermitteln, mit welchen die reagierende Masse diesem zustrebt, vorausgesetzt, daß eine von beiden Seiten mit meßbarer Geschwindigkeit sich einstellende Reaktion vorliegt. Denn es leuchtet ein, daß das Gleichgewicht an die numerische Gleichheit der beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten geknüpft ist.

In der Gleichung für die totale Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{dx}{dt} = K''[NO]^2 - K'[N_2][O_2],$$

in welcher K'' die Geschwindigkeitskonstante der Bildung, K' die des Zerfalls, t die Zeit und x die Konzentration des Stickoxyds bedeutet, kann zunächst, da Stickstoff und Sauerstoff jeweils in großem Überschusse vorhanden sind, hinreichend genau das zweite Glied der rechten Seite durch die Bildungsgeschwindigkeit v' ersetzt werden:

$$-\frac{dx}{dt} = K'' x^2 - v'.$$

Berücksichtigt man, daß im Gleichgewichtszustand $\frac{dx}{dt} = O$ ist, so folgt unter der Annahme, daß der Stickoxydzerfall in der Tat bimolekular verläuft, für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration x_0 die erste Bedingung:

$$x_0{}^2 K'' = v'.$$

Die zweite ergibt sich durch Integration der obigen Differentialgleichung, wodurch die Beziehung:

$$2 x_0 K'' = \frac{1}{t} ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_1 + x_0)(x_2 - x_0)}$$

erhalten wird. In diesen Gleichungen sind sowohl v', wie x_1 und x_2 für bestimmte Zeiten t experimentell zu ermitteln.

Die Versuche wurden so angeordnet, daß einerseits ein Luftstrom einen auf 1811° absolut angeheizten Platinwiderstandsofen passierte; Gleichgewicht wurde bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur nicht erreicht; vielmehr stieg die Stickoxydausbeute proportional der Versuchsdauer an. Pro Minute resultierten ca. 0,0066 ccm NO. Andererseits ging ein dreiprozentiges Gemisch von Stickoxyd und Luft bei gleichen Versuchsbedingungen in den nachstehenden Zeiten auf die daneben stehenden Konzentrationen in ccm pro Liter zurück:

t	x	$\frac{1}{t} ln \frac{(x_1 - x_0)(x_2 + x_0)}{(x_2 - x_0)(x_1 + x_0)} = 2 x_0 K''$
0	30,0	
44	19,9	0,0029
198	8,2	0,0039
∞	3,7	

Die zahlenmäßige Berechnung aus den beiden Gleichungen:

$$x_0{}^2 K'' = 0{,}0066$$
$$2 x_0 K'' = 0{,}0036$$

ergibt für x_0 den Wert 3,7 ccm, während die Interpolation aus der Tabelle auf Seite 210 den Wert 3,5 ccm verlangt. Diese ausgezeichnete Übereinstimmung beweist gleichzeitig die Richtigkeit der zugrunde gelegten Annahme, der Stickoxydzerfall verlaufe bimolekular.

Schließlich gelang noch Nernst die Übertragung der geschilderten Berechnungsweise auf Explosionsvorgänge[1]), bei welchen ganz außerordentlich hohe, sonst nicht zugängliche Temperaturen die Stickoxydsynthese bewirken. Der Umstand, daß bei der Explosion eines Gemenges von Knallgas und Luft Stickoxyd gebildet wird, hatte bereits Bunsen zu quantitativen Messungen veranlaßt. Indessen ist es nicht unmittelbar tunlich, aus dem in den abgekühlten Gasgemischen enthaltenen bezw. durch Absorption mittels Lauge daraus bestimmten Stickoxyde auf dessen Konzentration in einem bei der Explosionstemperatur etwa erwarteten Gleichgewichtszustande zu schließen. Wenn nämlich wirklich in der außerordentlich kleinen Zeit der maximalen Explosionstemperatur ein solcher erreicht würde, so wäre damit der Beweis für eine unter diesen Bedingungen enorm hohe Bildungsgeschwindigkeit geliefert, die andererseits mit einer entsprechend großen Zerfallgeschwindigkeit bei der Abkühlung korrespondieren müßte. Ein Konservieren der Gleichgewichtskonzentration nach dem Prinzip der heiß-kalten Röhre würde dadurch vereitelt. Andererseits beweisen auf Veranlassung von Nernst angestellte Versuche von Finkh[2]), daß die Stickoxydausbeuten, die bei Explosionen gleich zusammengesetzter Luftknallgasmischungen unter verschiedenem Drucke erhalten werden, mit diesen wachsen, wodurch auch experimentell gezeigt ist, daß die beobachteten Werte keinesfalls Gleichgewichtswerte sein können, da ja diese bei einer ohne Volumenveränderung verlaufenden Reaktion vom Drucke unabhängig sein müssen.

---

1) Z. f. anorg. Chem. 45, 126, 1905.
2) Z. f. anorg. Chem. 45, 116, 1905.

Wenn demnach die Trägheit der Stickoxydbildung selbst bei den Temperaturen der Knallgasexplosion eine momentane Beendigung der Reaktion nicht gestattet, so kann man andererseits erwarten, daß die beobachteten Werte in der Abkühlungsperiode nur wenig gegenüber den wahren, zur Zeit der Reaktion erzielten Konzentrationen entstellt sind, und sie somit einer kinetischen Berechnung zugrunde legen. Unter Benutzung der mitgeteilten Gleichungen gelangte Nernst zu einer Formel, in welcher die gebildete Menge Stickoxyd in Volumprozenten als Funktion der Zeit τ, in der die Maximaltemperatur herrscht, und des Partialdruckes p der verwendeten Luft ausgedrückt ist:

$$\frac{x_0 + x}{x_0 - x} = 10^{A \cdot p \cdot \tau};$$

x_0 ist, wie vorher die Gleichgewichtskonzentration, A eine Konstante.

Es erwächst der Anwendung dieser Gleichung insofern eine Schwierigkeit, als τ nicht direkt meßbar ist; offenbar ist τ zunächst aber von p abhängig und zwar besteht, wie Nernst durch Probieren fand, für die Versuche von Finkh etwa die Beziehung:

$$\tau \text{ prop. } p^{0,5}.$$

Die obige Gleichung geht demnach in den Ausdruck

$$\frac{x_0 + x}{x_0 - x} = 10^{B \cdot p^{1 \cdot 5}}$$

über, in welchem B eine neue Konstante bedeutet.

Für Gemische von 95 Raumteilen Knallgas bezw. 120 Raumteilen Knallgas auf je 100 Volumina Luft ergab sich x_0 zu 2,05 bezw. 2,23. Andererseits berechnen sich aus Druckmessungen während der Explosion die absoluten Explosionstemperaturen 2580° und 2675°, sodaß ein Vergleich der auf diesem Wege gefundenen Werte der Gleichgewichtskonzentrationen mit den thermodynamisch errechneten, möglich wird.

Stellen wir die gefundenen mit den berechneten bezw. aus der Tabelle auf Seite 210 interpolierten Werten zusammen, so gelangen wir zu folgender Übersicht:

T	x beob.	x ber.
1811	0,37	0,35
2033	0,64	0,67
2195	0,97	0,98
2580	2,05	2,04
2675	2,23	2,37

II. Abkühlung von Stickoxyd mit äquivalenten oder überschüssigen Sauerstoffmengen.

Die Erscheinungen, welche beim Abkühlen eines Gemenges von Stickoxyd mit überschüssigem oder äquivalentem Sauerstoff eintreten, erledigen sich praktisch und theoretisch sehr einfach.

Auch Stickstoffdioxyd ist eine endotherme Verbindung und zwar beträgt die Bildungswärme —52 K. Die Reaktionswärme der Stickstoffdioxydbildung aus Monoxyd und Sauerstoff berechnet sich daher, wie folgt:

$$\begin{array}{l} N + O = NO - 216\,K \\ N + 2O = NO_2 - 52\,K \\ \hline NO + O = NO_2 + 166\,K. \end{array}$$

Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß mit fortschreitender Abkühlung ein Stickoxyd-Sauerstoffgemisch wachsende Mengen von Dioxyd enthalten wird; in der Tat sind auch sämtliche im vorhergehenden Abschnitte mitgeteilten Stickoxydkonzentrationen durch den Umweg über das Dioxyd erhalten worden. Da die Reaktion unter Volumverminderung verläuft, so gibt die Dampfdichte des Gasgemenges ein Maß für den Fortschritt des Umsatzes. Auf diesem Wege hat Richardson[1]) schon 1887 mit Hilfe der Methode von Dumas feststellen können, daß eine merkliche Oxydation des Monoxydes erst unterhalb 620⁰ einsetzt. Aus der folgenden Tabelle, in der neben den Temperaturen in Celsiusgraden der Dissoziationsgrad α des Dioxyds verzeichnet steht, zeigt sich, daß mit fallender Temperatur die Reaktion ganz nach Erwartung schnell fortschreitet:

t	α
620^0	1,00
494^0	0,565
279^0	0,130
184^0	0,050
130^0	—

Da Stickstoffdioxyd bekanntlich intensiv dunkelrotbraun gefärbt ist, macht sich der Fortschritt der Reaktion auch durch die Vertiefung des Farbtones des Gasgemisches geltend. Indessen tritt hier die interessante Erscheinung auf, daß die Intensität der Farbe ein Optimum besitzt zufolge einer zweiten superponierten Reaktion, der Assoziation der Dioxydmoleküle zu farblosen oder schwach gefärbten Doppelmolekülen.

1) J. chem. Soc. 51, 397, 1887.

Da die Assoziation des Stickstoffdioxyds mit einer leicht meßbaren Änderung der Dichte des Gasgemenges und zudem bei bequem zugänglichen Temperaturen verläuft, ist sie schon früh und in neuerer Zeit sehr ausführlich exakt bestimmt worden. Die Assoziation beginnt in der Nähe von 100° sich merklich zu machen also bei einer Temperatur, bei welcher die Dioxydbildung aus Oxyd und Sauerstoff bereits vollständig ist. Ich entnehme die folgenden von Schreber[1]) nach Versuchen der Gebrüder Natanson[2]) ermittelten Werte der eingangs erwähnten, soeben erschienenen Monographie: Thermodynamik technischer Gasreaktionen von Haber[3]) in der von diesem Autor umgerechneten Form.

In der Tabelle ist neben den Temperaturen in Celsiusgraden die Gleichgewichtskonstante der Assoziation: $NO_2 = \frac{1}{2} N_2 O_4$

$$K = \frac{[N_2 O_4]^{1/2}}{[NO_2]}$$

angegeben:

t	K
0,00	8,06
18,3	3,71
49,9	1,116
73.6	0,544
99,8	0,273

Selbstverständlich gilt für diesen Stoff, ebenso wie bei der Bildung des monomolekularen Dioxyds, daß die freiwillige, als exotherme Reaktion verlaufende Synthese aus Monoxyd bzw. Assoziation bei fallender Temperatur nur aus der abnormen Indifferenz der einmal gebildeten Stoffe erklärt werden kann; denn an sich sind beide Verbindungen bezüglich ihrer Entstehung aus den Elementen endotherm, wie aus der Zusammenstellung der Bildungswärmen der gasförmigen Stickoxyde nach Berthelot[4]) hervorgeht:

$$\begin{aligned} 2N + O &= N_2O - 206\,K \\ N + O &= NO - 216\,K \\ 2N + 3O &= N_2O_3 - 222\,K \\ N + 2O &= NO_2 - 52\,K \\ 2N + 5O &= N_2O_5 - 12\,K \end{aligned}$$

1) Z. f. phys. Chem. **24**, 651, 1897.

2) Wied. Ann. **24**, 454, 1895; **27**, 606, 1886.

3) München und Berlin 1905, 133.

4) Vgl. Spiegel, Stickstoff, 26, Braunschweig 1903.

Hieraus wäre zunächst noch ergänzend für das Stickstoffoxydul zu prognostizieren, daß es ebenfalls ein Gebiet stabiler Existenz bei hohen Temperaturen haben muß. Eine dahin abzielende Untersuchung ist indessen noch nicht angestellt worden und entbehrt jedenfalls zunächst noch wegen der geringen Aktionsfähigkeit dieser Verbindung des technischen Interesses.

Dagegen würde es wichtig sein, die weitere Oxydation des Tetroxyds zu Pentoxyd zu realisieren. Denn wenn auch aus dem Tetroxyd bezw. Dioxyd ohne Mühe ein Gemenge von verdünnter salpetriger- und Salpetersäure, bezw. ein Nitrit-Nitratgemisch gewonnen werden kann, so sind doch diese Produkte insofern nur beschränkt verwertbar, als die Hauptabsatzgebiete für Salpetersäure oder deren Salze, die Sprengtechnik und die Landwirtschaft, entweder eine höchst konzentrierte Säure oder reiner Nitrate bedürfen: zum mindesten ist es zurzeit wohl noch fraglich, ob ein Nitritgehalt bei der zuletzt genannten Verwendung nicht direkt schädlich ist.

Die Angaben über das Stickstoffpentoxyd sind nur spärlich. Eine unmittelbare Synthese aus Tetroxyd und Sauerstoff erscheint von vornherein deshalb nicht ausführbar, weil die Zersetzung des Pentoxyds bereits bei 50^0 lebhaft wird.

Unterhalb dieser Temperatur dürfte aber die Oxydation unter allen Umständen, wegen allzu geringer Reaktionsgeschwindigkeit resultatlos verlaufen. Wenn demnach das Problem hier auch technisch ähnlich liegt wie bei der Schwefeltrioxydbereitung, insofern auch dort das Temperaturgebiet der starken Dissoziation des Trioxyds mit dem bequemer Oxydationsgeschwindigkeit unter normalen Bedingungen benachbart liegt, so wäre es vielleicht nicht ganz ausgeschlossen, die letztere durch Katalysatoren in einem, wenigstens im Laboratorium ergiebigen Maße zu steigern.

III. Existenznachweis und Bildung von Stickstofftrioxyd.

Es bleibt noch übrig, die Abkühlung eines Gemenges von Stickoxyd mit einer zur Bildung von Dioxyd unzureichenden Menge Sauerstoff bis auf niedrige Temperaturen zu verfolgen und damit den Nachweis und die näheren Bedingungen für die Entstehung von Stickstofftrioxyd zu liefern. Denn es ist wohl als ein bemerkenswertes Beispiel für die bewundernswürdige Sicherheit des chemischen Gefühls älterer Generationen von Chemikern zu betrachten, daß diese Verbindung nach bündigen Untersuchungen, die im letzten Jahre im Laboratorium von

Tammann durch v. Wittorff[1]) ausgeführt worden sind, in der Tat existiert. Einen Beweis hierfür konnte man nämlich bisher weder in dem Auftreten der tiefblauen Farbe von kondensierten Stickstoffdioxydstickoxydgemischen, noch in dem Umstande erblicken, daß bei —20^0 von Dioxyd nahezu soviel Monoxyd absorbiert wird, wie die Formel N_2O_3 verlangt; es war bisher somit die Existenz dieses Stoffes nur durch den Analogieschluß aus der als sein Hydrat angesprochenen salpetrigen Säure zu vermuten.

Die Methode, welche hier zur Entscheidung geführt hat, ist die auf der Phasenlehre besonders von Roozeboom begründete, neuerdings insonderheit von Tammann durch zahlreiche Anwendungen auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebrachte thermische Analyse. Die für den vorliegenden Fall nötigen Grundlagen der thermischen Analyse, welche zu entscheiden bezweckt, ob zwei mischbare flüssige Stoffe in der Gegend ihrer Erstarrungstemperatur chemische Verbindungen bilden können, ohne daß es nötig ist, diese als solche zu isolieren, lassen sich sehr leicht überblicken.[2])

Ermittelt man für einen Stoff *A* bei wachsendem Zusatze eines Stoffes *B* die Erstarrungspunkte, so werden diese dem Gesetze von Raoult zufolge auf einer vom Schmelzpunkte des als Lösungsmittel fungierenden reinen Stoffes *A* ausgehenden abfallenden Kurve liegen, wenn wir die Werte für die Erstarrungspunkte als Ordinaten zu den den Prozentgehalt der Mischung an *A* und *B* ausdrückenden Abszissen eintragen (vergl. Fig.).

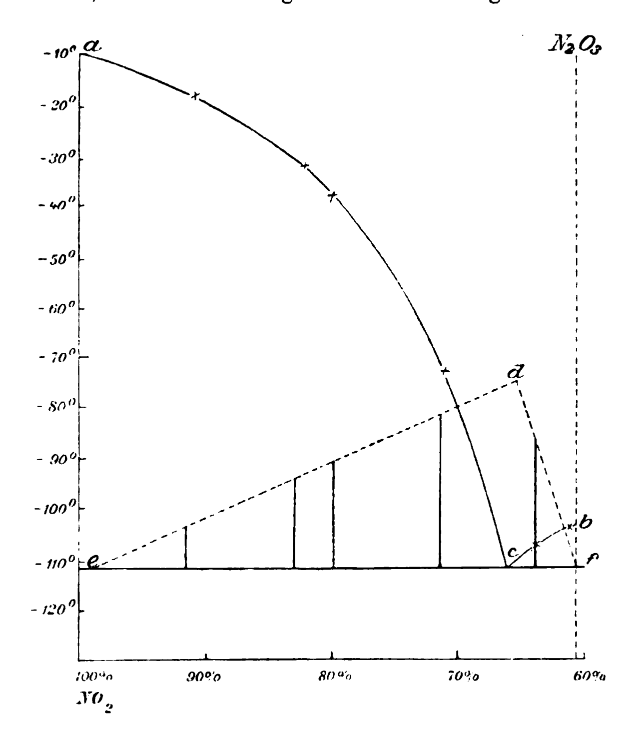
Dasselbe gilt natürlich auch für den reinen Stoff *B*, falls man ihn als kryoskopisches Lösungsmittel für *A* benutzt.

Die beiden von den Erstarrungspunkten von *A* und *B* absteigenden Kurvenäste werden sich im allgemeinen für ein bestimmtes Mischungsverhältnis von *A* und *B* in einem Punkte schneiden.

Wenn man unter Berücksichtigung der trivialen Tatsache, daß sich aus einer Salzlösung beim Erstarren zunächst reines Eis, also festes Lösungsmittel, abscheidet, fragt, welche Stoffe bei dem Erstarren aus den Gemischen von von *A* und *B* zuerst auskristallisieren werden, so ergibt sich, daß solange *A* als Lösungsmittel fungiert, also bei den durch den ersten Kurvenast ausgedrückten Temperatur- und Mischungsverhältnissen dieses zuerst zur Abscheidung gelangen wird. Auf dem zweiten Kurvenaste ist natürlich das Entgegengesetzte der Fall. Der Schnittpunkt beider muß beiden Bedingungen gerecht werden, d. h.

1) Z. f. anorg. Chem. **41**, 85, 1904.

2) Vgl. Tammann, Z. f. anorg. Chem. **37**, 303, 1903.



hier wird beim Erstarren keine mit Konzentrationsveränderungen verbundene Entmischung eintreten, sondern ebenso wie bei chemisch reinen Stoffen bei ein und derselben Temperatur unter gleichzeitiger Abscheidung beider Komponenten die Flüssigkeit einheitlich erstarren. Man bezeichnet bekanntlich diesen Punkt als den eutektischen.

Da notwendigerweise in den rechts und links von dem eutektischen Punkte liegenden Gebieten durch vorhergehende Entfernung von *A* oder *B* die Konzentrationen so verschoben werden, daß schließlich eine der eutektischen Konzentration gleich zusammengesetzte Flüssigkeit übrig bleibt, so wird hier stets ein zweiter, dem den Beginn des Festwerdens angebenden ersten Erstarrungspunkte folgen, der mit der Erstarrungstemperatur des reinen eutektischen Gemisches natürlich identisch ist. Da die Menge des in diesen Gebieten durch Konzentrationsänderung ermöglichten Gemisches eutektischer Zusammensetzung mit der Annäherung an diesen Punkt selbst zunimmt, werden die Zeiten, welche die zweite und damit vollständige Erstarrung gebraucht, mit der Annäherung der Konzentration an die eutektische wachsen; dort, wo die reinen Stoffe *A* und *B* vorliegen, werden diese Zeiten Null.

Die Beobachtung der Erstarrungspunkte flüssiger Gemische von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd zwischen der Stickoxydkonzentration Null und einer der Zusammensetzung von N_2O_3 nahekommenden Konzentration — wesentlich höhere ließen sich nicht bereiten — ergab die vollständige Realisierung der nach dieser Theorie zu hegenden Erwartungen und damit den Beweis, daß N_2O_3 tatsächlich ein chemisches Individuum ist.

Das die Resultate der Messungen vereinigende Diagramm zeigt eine vom Erstarrungspunkt der reinen Verbindung NO_2, —10°, absteigende Erstarrungskurve, welche im eutektischen Punkte *c* bei —112° endet. Ein zweiter Kurvenast *cb* verbindet diesen mit dem Erstarrungspunkte des Stickstofftrioxyds —103°.

Besonders beweisend für die Existenz dieser Verbindung ist die gestrichelte Kurve *edf*, welche die auf der eutektischen Horizontalen *ecf* als Senkrechte aufgetragenen Zeiten der eutektischen Kristallisation verbindet. Wie ersichtlich, erreicht diese Zeit ihr Maximum in *c*; sie wird Null bei *e* und *f*. Der Erstarrungspunkt von Stickstoffoxyd liegt bei —167°; da der Erstarrungspunkt eines eutektischen Gemenges zweier Stoffe stets unterhalb derjenigen der Komponenten liegen muß, kann der hier beobachtete nicht der einer eutektischen Mischung von NO_2 und NO, sondern nur der einer solchen aus NO_2 und N_2O_3 sein. Über die äußeren Eigenschaften des Stickstofftrioxyds läßt sich des weiteren aussagen, daß er eine dunkelblaue Masse bildet, die geschmolzen, an Farbtiefe noch zunimmt.

Im Zusammenhange mit den Ergebnissen der ersten Abschnitte sind wir somit imstande, zwischen Temperaturgrenzen von über +2000° und unter —100° mit ziemlicher Genauigkeit angeben zu können, welche Verbindungen aus Stickstoff, Sauerstoff und Stickoxyden entstehen und in welcher Ausbeute sie sich bilden, allerdings mit der Voraussetzung, daß die Vorgeschichte des Systems bekannt ist. Diese letzte Bedingung wäre an sich nicht notwendig, wenn nicht gerade für die besprochenen Verbindungen Überschreitungen ihrer eigentlichen Existenzgebiete das wesentliche Charakteristikum wären. Es ermöglicht dieser Umstand in Analogie mit dem unvergleichlich viel großartigeren Beispiel der Kohlenstoffchemie einen verhältnismäßigen Reichtum an Stickstoffsauerstoffverbindungen auch außerhalb des Gebietes ihrer stabilen Existenz bei normalen Temperaturen und eröffnete den Weg, der zu ihrer Synthese über extreme Wärmegrade führt.

(Eingegangen 24. Juni 1905.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

A. Wood, Spontaneous ionization of air in closed vessels and its causes. Phil. Mag. **9**, 550—576, 1905.

A. Campetti, Sulla dispersione dell' elettricità nei vapori di jodio. Atti di Torino **40**, 55—64, 1905.

O. Richardson, The discharge of electricity from hot platinum in phosphorus vapour. Phil. Mag. **9**, 407—413, 1905.

Cl. Schäfer, Lichtelektrische Versuche an Elektrolytoberflächen. Phys. Zeitschr. **6**, 265—267, 1905.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

A. Wood, Spontaneous ionization of air in closed vessels and its causes. Phil. Mag. **9**, 550—576, 1905.

O. Richardson, The discharge of electricity from hot platinum in phosphorus vapour. Phil. Mag. **9**, 407—413, 1905.

F. L. Tufts, The relation between electrical conductivity and the rate of gas consumption in the ordinary gas flame. Phys. Rev. **20**, 186 bis 187, 1905.

P. Massoulier, Contribution à l'étude de l'ionisation dans les flammes. C. R. **140**, 647—649, 1023—1024, 1905.

3 Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

J. James, Die Abraham-Lemoinesche Methode zur Messung sehr kleiner Zeitintervalle und ihre Anwendung zur Bestimmung der Richtung und Geschwindigkeit der Entladung in Entladungsröhren. Erlanger Ber. **36**, 1904.

C. Stuchtey, Über Glimmentladung in Luft und Wasserstoff bei Atmosphärendruck. Diss. Bonn 1904.

N. Hehl, On the dimensions of the cathode images. Phil. Mag. **9,** 614 bis 617, 1905.

W. Matthies, Über die Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2. Verh. d. D. Phys. Ges. **7,** 189—193, 1905.

B. Davis, Theory of the electrodeless ring discharge. Phys. Rev. **20,** 129 bis 150, 1905.

Cl. Heß, Notiz über das Leuchtendmachen evakuierter Röhren durch Reibung. Phys. Zeitschr. **6,** 200—201, 1905.

J. Borgmann, Strahlartiges elektrisches Leuchten in verdünnten Gasen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36,** 239—246. 1904.

L. Amaduzzi, Spiral forms of the electric discharge produced by a Holtz machine. Science **8,** 199, 1905.

W. Mitkiewicz, Über die Minimalspannung, welche zur Aufrechterhaltung des Lichtbogens hinreicht. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36,** 259 bis 263, 1904.

J. Pollak, Der Potentialverlauf im Quecksilberlichtbogen. Phys. Zeitschr. **6,** 277—281, 1905.

V. Quittner, Neuerungen an der Quecksilberdampflampe von Cooper-Hewitt. Prometheus **16,** 353—357, 1905.

L. Lombardi e **G. Melazzo,** Alcune osservazioni stroboscopiche sull' arco elettrico a corrente alternato. Atti Ass. Elettrot. Ital. **9,** 1—10, 1905.

W. Voege, Beeinflußung größerer Funkenstrecken durch ionisierende Körper und der Übergangswiderstand. Elektrot. Ztschr. **26,** 360—362, 1905.

W. Voege, Über den Einfluß fremder Ionen auf die Funkenentladung. Phys. Zeitschr. **6,** 273—276, 1905.

C. Kinsley, Short spark discharges. Phil. Mag. **9,** 692—708, 1905.

G. Benischke, Über die Beziehung zwischen Schlagweite und Spannung. Elektrot. Zeitschr. **26,** 292, 1905.

S. Turchini, Variations de l'étincelle équivalente du tube à rayons X. C. R. **140,** 649—652, 1905.

4. Elektrische Strahlen.

W. Seitz, Zerstreuung, Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2,** 55-67, 1905.

R. Reiger, Über das Verhältnis ε/μ bei Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprungs. Verh. d. D. Phys. Ges. **7,** 122—124, 1905.

K. Baumgart, Kathodenstrahlen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36,** 93 bis 124, 1905.

E. Warburg, Über die Reflexion der Kathodenstrahlen an dünnen Metallblättchen. (Nach Versuchen von S. Williams). Berl. Ber. 1905, 458 bis 464.

W. H. Bragg, Die α-Strahlen des Radiums. Jahrb. d. Rad. u. El. **2,** 4 bis 18, 1905.

J. A. Mc Clelland, Secondary radiation and atomic structure. Dublin Soc. Febr. 21, 1905.

5. Die Ionen in Metallen.

H. A. Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies. Proc. Amsterdam **7**, 585—593, 1905.

E. Hall, A direct measurement of the Thomson thermoelectric coefficient in soft iron. Phys. Rev. **20**, 173—174, 1905.

F. Cl. Brown, Effect of pressure on the electrical resistance of selenium cells. Phys. Rev. **20**, 185—186, 1905.

F. Streintz, Über den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von Tantal. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 273—274, 1905.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

J. Walker, Theorie der amphoteren Elektrolyte. Teil II. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 706—716, 1905.

A. Campetti e **M. Nozari,** Sulla variazione del grado di dissociazione elettrolitica colla temperatura. Atti di Torino **40**, 167—185, 1905.

L. Kahlenberg, Recent investigations bearing on the theory of electrolytic dissociation. Trans. Faraday Soc. **1**, 42—53, 1905.

K. Drucker, Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 211—215, 1905.

J. W. Mc Bain, Die Dissoziation des Kadmiumjodids. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 215—223, 1905.

W. Plotnikow, Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Phosphorsäure in Äther. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, Chem. Teil, 1282 bis 1288, 1904.

E. C. Franklin u. **Ch. A. Kraus,** Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak. II. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 191 bis 222, 1905.

S. Tijmstra Bz, Notiz über Ionengeschwindigkeit. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 249, 1905.

H. Danneel, Notiz über Ionengeschwindigkeiten. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 249—252, 1905.

K. Przibram, Das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in schlechtleitenden Flüssigkeiten und seine Beziehung zu den polaren Unterschieden bei der elektrischen Entladung. Phys. Zeitschr. **6**, 276—277, 1905.

W. R. Bousfield, Ionic sizes in relation to the conductivity of electrolytes. Proc. Roy. Soc. **74**, 563—564, 1905.

G. Bodländer u. **K. S. Idaszewski,** Versuche über das elektrolytische Verhalten von Schwefelkupfer. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 161—182, 1905.

H. E. Medway, Further working with the rotating cathode. Sill. Journ. **18**, 56—58, 1904.

H. E. Medway, The material and shape of the rotating cathode. Sill. Journ. **18**, 180—182, 1904.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. Krüger, Über die Theorien der Elektrokapillarität. Jahrb. d. Rad. u. El. 2, 68—76, 1905.

L. Zlobieki, Über die Theorien der galvanischen Elemente. 61 S. Lemberg 1904.

M. Chanoz, Sur la variation de la différence de potentiel au contact des dissolutions miscibles d'électrolytes. C. R. **140**, 1024—1026, 1905.

F. J. Brislee, Potential of the hydrogen-oxygen cell. Trans. Faraday Soc. **1**, 65—74, 1905.

H. Danneel u. **L. Stockem,** Zur Frage über die Stellung der Alkali- und Erdalkalimetalle in der Spannungsreihe bei hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 209—211, 1905.

S. R. Milner, On the polarization at a metallic anode. Phil. Mag. **9**, 645 bis 668, 1905.

G. Bodländer, Elektrometrische Kohlensäurebestimmung. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 185—186, 1905.

H. M. Dadourian, A new form of electrode for lead storage cells. Sill. Journ. **19**, 315—316, 1905.

H. J. S. Sand, The measurement of the potential of the electrode in stationary liquids. The determination of changes of concentration at the cathode during electrolysis. Trans. Faraday Soc. **1**, 1—23, 1905.

S. R. Coor, On the theory of the electrolytic rectifier. Phys. Rev. **20**, 312 bis 321, 1905.

A. Cruse, Über die elektrische Kataphorese des destillierten Wassers durch poröse Tondiaphragmen (Pukallmasse), insbesondere ihre Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte. Phys. Zeitschr. **6**, 201—204, 1905.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. H. Bucherer, Die Rotation eines Elektrons mit Volumladung. Phys. Zeitschr. **6**, 269—270, 1905.

P. Drude, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3**, 1–6, 1905.

G. W. Walker, On the drift produced in ions by electromagnetic disturbances and a theory of radioactivity. Proc. Roy. Soc. **74**, 414—420, 1905.

J. H. Poynting, Radiation Pressure. Phil. Mag. **9**, 393—406, 1905.

J. H. Poynting, Die Strahlung im Sonnensystem. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 42—55, 1905.

E. F. Nichols and **G. F. Hull,** The pressure due to radiation. Smiths. Rep. for 1903, 115—138, 1904.

G. F. Hull, The elimination of gas action in experiments on light pressure. Phys. Rev. **20**, 292—299, 1905.

F. W. Morley and **D. C. Miller,** Report of an experiment to detect the Fitzgerald-Lorentz effect. Phil. Mag. **9**, 680—685, 1905.

E. W. Morley and **D. C. Miller,** On the theory of experiments to detect aberrations of the second degree. Phil. Mag. **9**, 669—680, 1905.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

E. Wilson and **T. Mitchell,** Dielectric strength, capacity and resistance of certain specimens of mica. Electrician **54**, 880, 1905.

O. M. Corbino, Sulla viscosità dielettrica dei condensatori. N. Cim. **9**, 81 bis 105, 1905.

O. Heaviside, Electromagnetics in a moving dielectric. Nat. **71**, 606, 1905.

A. Broca et **Turchini,** Sur la variation du pouvoir inducteur spécifique du verre avec la fréquence. C. R. **140**, 780—782, 1905.

H. A. Perkins, The velocity of the propagation of magnetism. Sill. Journ. **18**, 165—174, 1905.

B. O. Peirce, On the properties of magnets made of hardened cast iron. Proc. Amer. Ac. **40**, 699—715, 1905.

E. Gumlich, Versuche mit Heuslerschen Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. Elektrot. Zeitschr. **26**, 203—207, 1905.

E. Take, Bestimmung von Umwandlungspunkten Heuslerscher Mangan-Aluminiumbronzen. Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 133—144, 1905.

H. Nathusius, Magnetische Eigenschaften des Gußeisens. Stahl u. Eisen **25**, 290—296, 1905.

A. P. Wills, The magnetic susceptibility of water. Phys. Rev. **20**, 188 bis 189, 1905.

G. Meslin, Sur le coefficient d'aimantation spécifique et la susceptibilité magnétique des sels. C. R. **140**, 782—784, 1905.

A. Leduc, Sur le diamagnétisme du bismuth. C. R. **140**, 1022—1023, 1905.

R. Arnò, Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris sotto l'azione di correnti interrotte ed alternate e di onde hertziane. Rend. Linc. **14**, 278—281, 1905.

C. Garibaldi, Influenza delle onde hertziane sulla magnetizzazione dell' acciaio. Atti Ass. Elettrot. Ital. **9**, 23—28, 1905.

Th. R. Lyle, Investigation of the variations of magnetic hysteresis with frequency. Proc. Phys. Soc. **19**, 370—398, 1904.

L. H. Walter, Notes on the effect of electric oscillations on magnetism. Electrician **55**, 83—84, 1905.

N. Pezzini, Magnetizzazione e trazione. Rend. Lomb. **38**, 463—472, 1905.

G. Schmaltz, Über den Einfluß der Magnetisierung auf die thermische Leitfähigkeit des Nickels. Ann. d. Phys. **16**, 398—405, 792, 1905.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

C. E. Mendenhall, On the luminous efficiency of the carbon filament. Phys. Rev. **20**, 160—162, 1905.

D. A. Goldhammer, Die Farbenempfindlichkeit des Auges und die photometrische Helligkeit der leuchtenden Körper. Ann. d. Phys. **16**, 621 bis 652, 1905.

M. Planck, Normale und anormale Dispersion in nichtleitenden Medien von variabler Dichte. Berl. Ber. 1905, 382—394.

R. C. Maclaurin, Theory of the reflection of light near the polarising angle. Proc. Roy. Soc. **76**, 49—65, 1905.

C. Cuthberston, On the refractive indices of the elements. Phil. Trans. **204**, 323—349, 1904.

M. Stark, Zusammenhang des Brechungsexponenten natürlicher Gläser mit ihrem Chemismus. Tschermaks Mitteil. **23**, 536—550, 1905.

J. Boussinesq, Formule rationelle du coefficient de l'absorption de la lumière par un corps translucide quelconque. C. R. **140**, 622—624, 1905.

P. Kaemmerer, Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an inaktiven durchsichtigen Kristallplatten. (1. Teil.) Neues Jahrb. f. Min. **20,** Beil.-Bd., 159—320, 1905.

A. Osthoff, Über die Reflexion und Brechung des Lichtes an Zwillingsebenen vollkommen durchsichtiger, inaktiver, einachsiger Kristalle. N. Jahrb. f. Min. **20**, Beil.-Bd., 1—122, 1905.

R. A. Houstoun, Über die Wirkung einer Oberflächenschicht bei Totalreflexion. Phys. Zeitschr. **6**, 208—216, 1905.

P. Krüß, Über die Absorption organischer Farbstoffe im Ultraviolett. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 257—296, 1905.

E. Ch. C. Baly and **C. H. Desch,** Die ultravioletten Absorptionsspektren gewisser Enolketotautomeren. II. Proc. Chem. Soc. **21**, 84—85, 1905.

Z. A. Tchougaef, Sur la couleur et les spectra d'absorption des composés organiques. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 189—190, 1904.

J. J. Dobbie and **Ch. K. Tinkler,** The ultraviolet absorption spectra of certain diazo-compounds in relation to their constitution. Journ. Chem. Soc. **87**, 273—280, 1905.

W. W. Coblentz, Infra-red absorption spectra. Phys. Rev. **20**, 273 bis 291, 1905.

M. Piettre et **A. Vila,** Étude spectroscopique de l'oxyhémoglobine. C. R. **140**, 685—687, 1905.

M. Piettre et **A. Vila,** Spectroscopie du sang et de l'oxyhémoglobine. C. R. **140**, 1060—1062, 1905.

K. Zakrzewski, Sur la position des axes optiques dans les liquides déformés. Kozpr. Akad. (Krakau) **44**, 83—89, 1904.

J. Ville et **E. Derrien,** Modification du spectre de la méthémoglobine sous l'action du fluorure de sodium. C. R. **140**, 743—744, 1905.

Biernacki, Einfaches Verfahren zur Demonstrierung der temporären Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, Chem. Teil, 221—224, 1905.

E. Rimbach u. **O. Weber,** Über Einwirkung anorganischer Substanzen auf die Drehung von Lävulose und Glukose. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 473—493, 1904.

M. F. Mc Dowell, Circular dichroism in natural rotary solutions. Phys. Rev. **20**, 163—171, 1905.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. W. Morse, Spectra of weak luminescences. Astrophys. Journ. **21**, 83 bis 100, 1905.

J. B. Burke, Note on fluorescence and absorption. Roy. Soc. London, March 30, 1905.

P. Waentig, Zum Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 435–472, 1905.

Guinchant, Luminescence de l'acide arsénieux. C. R. **140**, 1101, 1905.

D. Gernez, Sur la lumière émise par les cristaux d'anhydride arsénieux. C. R. **140**, 1134–1136, 1905.

G. T. Beilby, Phosphorescence caused by the Beta- and Gamma-rays of radium. Proc. Roy. Soc. **74**, 506—510, 511–518, 1905.

P. de Heen, Démonstrations expérimentales des phénomènes thermiques qui se développent dans les substances phosphorescentes; quelques réflexions sur la validité des théories physiques. Bull. de Belg. 1905, 22—28.

C. G. Abbot, The *N*-rays of M. Blondlot. Smiths. Rep. for 1903, 207 bis 217, 1904.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

A. Garbasso, Le scariche oscillanti nei sistemi di conduttori complessi e la teoria elettro-magnetica dell' analisi spettrale. Capitolo quinto. Teoria elettromagnetica dell' analisi spettrale. Cim. **9**, 113–150, 1905.

H. Rubens u. **E. Ladenburg,** Über das langwellige Absorptionsspektrum der Kohlensäure. Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 170—182, 1905.

H. Crew, On the conditions which govern the appearance of spark lines in arc spectra. Astrophys. Journ. **20**, 274—284, 1905.

J. de Kowalski et **P. Joye,** Sur le spectre d'emission de l'arc électrique à haute tension. C. R. **140**, 1102—1103, 1905.

G. W. Middlekauff, The effect of capacity and self-induction upon wave-length in the spark spectrum. Astroph. Journ. **21**, 116—123, 1905.

J. Trowbridge, Spectra of gases at high temperatures. Sill. Journ. **18**, 420—426, 1904.

W. H. Julius, Das ungleichmäßige Strahlungsfeld und die Dispersionsbanden. Vortrag, gehalten auf der allgemeinen Versammlung der Gesellschaft zur Förderung der Physik, Medizin und Chirurgie zu Amsterdam am 2. November 1904. Phys. Zeitschr. **6**, 239—248, 1905.

C. C. Hutchins and **J. C. Pearson,** Air radiation. Sill. Journ. **18**, 277 bis 286, 1904.

Ch. Fabry, Sur les spectres des fluorures alcalino-terreux dans l'arc électrique. Journ. de phys. **4**, 245–252, 1905.

Sir W. Crookes, On europium and its ultraviolet spectrum. Proc. Roy. Soc. **74**, 550–551, 1905.

H. Deslandres et **d'Azambuja,** Variations des spectres de bandes du carbone avec la pression, et nouveaux spectres des bandes du carbone. C. R. **140**, 917—920, 1905.

F. Jungbluth, Regularities in the structure of the third cyanogen band. Astrophys. Journ. **20,** 237–252, 1905.

H. Hermann, Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren. Ann. d. Phys. **16,** 684—707, 1905.

Sir N. Lockyer and **F. E. Baxandall,** The arc spectrum of scandium and its relation to celestial spectra. Proc. Roy. Soc. **74,** 538–545, 1905.

J. Kellner, Das Lanthanspektrum. 29 S. Diss. Bonn 1904.

F. A. Saunders, Note on narrow triplets in the spectra of calcium and strontium. Astroph. Journ. **21,** 195, 1905.

13. Röntgenstrahlen.

Ch. G. Barkla, Polarised Röntgen radiation. Proc. Roy. Soc. **74,** 474 bis 475, 1905.

H. F. Dawes, On the secondary radiation excited in different metals by the γ-rays from radium. Phys. Rev. **20,** 182—185, 1905.

E. Rutherford and **H. T. Barnes,** Heating effect of the γ-rays from radium. Phil. Mag. **9,** 621—628, 1905.

S. Turchini, Sur les variations d'éclat données par un tube de Crookes. C. R. **140,** 1139—1141, 1905.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

F. M. Perkin, International atomic weights. Nature **71,** 461, 1905.

H. Landolt, Nachtrag zum „sechsten Bericht der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte." Chem. Ber. **88,** 1194, 1905.

F. W. Clarke, Report of the international comittee on atomic weights. Journ. Amer. Chem. Soc. **27,** 1, 1905.

O. Lodge, Modern views of matter. Smiths. Rep. for 1903, 215–228, 1904.

W. Crookes, Modern views of matter: the realization of a dream. Smiths. Rep. for 1903, 229—241, 1904.

F. W. Clarke, The atomic theory. Smiths. Rep. for 1903, 243—262, 1904.

G. Le Bon, Intra-atomic energy. Smiths. Rep. for 1903, 263—293, 1904.

J. Billitzer, Zum Valenzbegriff. Zeitschr. f. anorg. Chem. **45,** 81—82, 1905.

J. F. Spencer u. **R. Abegg,** Beiträge zur Kenntnis der Elektroaffinitätsunterschiede der Wertigkeitsstufen und ihre Oxydationsgleichgewichte. II. Über die gegenwärtigen Beziehungen der Wertigkeitsstufen des Thalliums und die Oxydationskraft des Sauerstoffs. Zeitschr. f. anorg. Chem. **44,** 379—407, 1905.

A. Nold, Zur Valenzfrage. Chem. Ztg. **29,** 174—175, 1905.

J. Traube, Über den Raum der Atome. Die Theorien von Th. W. Richards und mir. Verh. d. D. Phys. Ges. **7,** 199—213, 1905.

R. Abegg, Über die 8. Gruppe des periodischen Systems. Chem. Ber. **38,** 1386—1388, 1905.

de Forcrand, Sur la valence de l'atome d'hydrogène. C. R. **140,** 764 bis 768, 1905.

J. J. Dobbie and **Ch. K. Tinkler,** The ultraviolet absorption spectra of certain diazocompounds in relation to their constitution. Journ. Chem. Soc. **87,** 273—280, 1905.

R. Luther, Die Einheit der Verbindungsgewichte. Zeitschr. f. Elektrochem. **11,** 273, 1905.

A. Leduc, Sur quelques densités de gaz et la précision qu'elles comportent. C. R. **140,** 642—644, 1905.

A. Leduc, Sur les poids atomiques de l'hydrogène et de l'azote et la précision atteinte dans leur détermination. C. R. **140,** 717—718, 1905.

G. P. Baxter, Revision of the atomic weight of jodine. Journ. Amer. Chem. **26,** 1577—1595, 1904.

P. Ladenburg, Über das Atomgewicht des Jods. Lieb. Ann. **338,** 259 bis 262, 1905.

P. Köthner, Über das Atomgewicht des Jods. Lieb. Ann. **338,** 262 bis 265, 1905.

G. P. Baxter u. **M. A. Hines,** Atomgewicht von Kadmium. Journ. Amer. Chem. Soc. **27,** 222—231, 1905.

K. Freiherr Auer v. Welsbach, Über die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente. Wien. Anz. 1905, 122.

15. Katalyse.

G. Senter, The role of diffusion in the catalysis of hydrogen peroxide by colloidal platinum. Proc. Roy. Soc. **74,** 566—574, 1905.

H. J. S. Sand, Die Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch kolloidale Metalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **51,** 641—656, 1905.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

E. Müller u. **F. Spitzer,** Zur Kenntnis der elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks. Chem. Ber. **38,** 1188—1190, 1905.

E. Müller u. **F. Spitzer,** Weitere Versuche über die elektrolytische Reduktion der Nitrate zu Nitriten. Chem. Ber. **38,** 1190—1194, 1905.

C. Bachofner, Contribution à l'étude de l'électrolyse du sulfate de sodium. 56 S. Genève 1904.

O. Kühling, Über die Elektrolyse des Glykokolls. Chem. Ber. **38,** 1638 bis 1646, 1905.

M. Bose, Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **44,** 237—266, 1905.

A. Brochet et **J. Petit,** Sur la dissolution électrolytique du platine dans l'acide sulfurique. C. R. **140,** 655—657, 1905.

H. Sirk, Über die Beschleunigung der Chlorentwickelung aus Kaliumchlorat und Salzsäure durch Gegenwart von Platin, ein Beitrag zur Theorie

der elektrolytischen Chloratbildung. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 261 bis 263, 1905.

J. Schmitt, Über die Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des meta- und para-Nitrotoluols. Diss. Bonn 1904.

F. Fischer, Beiträge zur Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium. Diss. Freiburg i. Br. 1904.

H. Senn, Zur Kenntnis der elektrolytischen Raffination von Blei in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 229 bis 245, 1905.

17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation).

C. Barus, Preliminary results with an objective method of showing distribution of nuclei produced by the *X* rays, for instance. Sill. Journ. **19**, 175—184, 1905.

F. Ruß, Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor. Chem. Ber. **38**, 1310—1318, 1905.

G. W. A. Foster, Über die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor. Chem. Ber. **38**, 1781—1784, 1905.

18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

H. Scholl, Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. Habilitationsschrift. Leipzig 1904, 84 S.

W. Merckens, Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine. Ann. d. Phys. **16**, 667—683, 1905.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. VIII. Mitt. Chem. Ber. **38**, 1176—1184, 1905.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota VII. Linc. Rend. **14**, 265—271, 1905.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. IX. Mitt. Chem. Ber. **38**, 1671—1675, 1905.

R. Luther u. **F. Weigert,** Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. Anthracen und Dianthracen I. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 297—328, 1905.

S. E. Sheppard and **C. E. K. Mees,** The theory of photographic processes: on the chemical dynamics of developement. Proc. Roy. Soc. **74**, 447 bis 473, 1905.

R. de Jersey, Fleming-Struthers u. **J. Marsh,** Photographische Strahlung einiger Quecksilberverbindungen. Proc. Chem. Soc. **21**, 67, 1905; Journ. Chem. Soc. **87**, 377—380, 1905.

L. Günther, Über das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber. Abh. Nat. Ges. Nürnberg **15**, 1904.

A. Guébhard, Sur la cause du silhouettage photographique. C. R. **140**, 715 bis 717, 816, 1905.

P. Villard, Sur le silhouettage photographique. Réponse à la note de M. A. Guébhard. C. R. **140**, 785, 1905.

J. Precht u. **C. Otsuki,** Über die Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds. Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 163—169, 1905.

F. Fischer, Über die Wirkung ultravioletten Lichtes auf Glas. Phys. Zeitschr. **6**, 216—217, 1905.

W. Crookes, On the colouration of glass by natural solar and other radiations. Proc. Roy. Soc. **74**, 524—528, 1905.

IV. Radioaktivität.

19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

P. Curie, Radium. Smiths. Rep. for 1903, 187—198, 1904.

J. J. Thomson, Radium. Smiths. Rep. for 1903, 199—201, 1904.

J. Daniel, Radioactivité. 120 p. Paris 1905.

W. Hampson, Radium explained. 122 p. Edinburgh and London, Jack, 1905.

Ch. E. Guye, Les hypothèses modernes sur la constitution électrique de la matière, rayons cathodiques et corps radioactifs. Journ. chim. phys. **3**, 188—223, 1905.

G. Meyer, Das Radium. Chem. Ztg. **29**, 237—239, 1905.

J. Trowbridge and **W. Rollins,** Radium and the electron theory. Sill. Journ. **18**, 77—79, 1904.

F. Soddy, Die Definition der Radioaktivität. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 1 bis 4, 1905.

G. W. Walker, On the drift produced in ions by electromagnetic disturbances and a theory of radioactivity. Proc. Roy. **74**, 414—420, 1905.

H. L. Bronson, Radioactive measurements by a constant deflection method. Sill. Journ. **19**, 185—187, 1905.

H. Lieber, Verbesserte Methoden zur Herstellung eines Radiumüberzuges. Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 230—231, 1905.

20. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

E. Rutherford and **H. T. Barnes,** Heating effect of the γ-rays from radium. Phil. Mag. **9**, 621—628, 1905.

N. Hesehus, Wärmewirkungen des Radiumbromids, Naphtalins und Kampfers. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 1—9, 1902.

W. H. Bragg, Die α-Strahlen des Radiums. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 4 bis 18, 1905.

21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

A. S. Eve, The properties of radium in minute quantities. Phil. Mag. **9**, 708—712, 1905.

A. S. Eve, Die Eigenschaften geringer Radiummengen. Phys. Zeitschr. **6**, 267—269, 1905.

E. Rutherford, Anmerkung zu der Arbeit von A. S. Eve. Phys. Zeitschr. **6**, 269, 1905.

O. Sackur, Über die Zerfallskonstante der Radiumemanation. Chem. Ber. **38**, 1753—1756, 1905.

O. Sackur, Über die Radioaktivität des Thoriums. Chem. Ber. **38**, 1756 bis 1761, 1905.

F. v. Lerch, Über das *Th X* und die induzierte Thoraktivität. Wien. Anz. 1905, 126.

J. M. W. Slater, On the excited activity of thorium. Phil. Mag. **9**, 628 bis 644, 1905.

O. Hahn, Ein neues radioaktives Element, welches Thoriumstrahlung aussendet. Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 717—720, 1905; Chem. News **91**, 193—194, 1905.

F. Giesel, Emanium. Chem. News **91**, 145, 1905.

L. B. Johnson, On the decay of excited radioactivity from natural gases. Phys. Rev. **20**, 177—182, 1905.

22. Radioaktive Umwandlung.

W. Ramsay and **F. Soddy,** Experiments in radioactivity and the production of helium from radium. Smiths. Rep. for 1903, 203—206, 1904.

B. B. Boltwood, On the ratio of radium to uranium in some minerals. Sill. Journ. **18**, 97—103, 1904.

B. B. Boltwood, The origin of radium. Phil. Mag. **9**, 599—613, 1905.

E. P. Adams, On the absence of helium from carnotite. Sill. Journ. **19**, 321—322, 1905.

23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

W. Duane, Sur l'ionisation produite entre des plateaux parallèles par l'émanation du radium. C. R. **140**, 786—788, 1905.

N. Hesehus, Wirkung der Radiumstrahlung auf die Kontaktelektrizität. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 29—33, 1905.

R. L. Willows and **J. Peck,** Action of radium on the electric spark. Proc. Phys. Soc. **19**, 464—471, 1905.

H. F. Dawes, On the secondary radiation excited in different metals by the γ-rays from radium. Phys. Rev. **20**, 182—185, 1905.

B. Sabat, Action du bromure de radium sur la résistance électrique des métaux. C. R. **140**, 644—646, 1905.

G. T. Beilby, Phosphorescence caused by the Beta and Gamma rays of radium. Proc. Roy. Soc. **74**, 506—510, 511—518, 1905.

W. Crookes, On the colouration of glass by natural solar and other radiations. Proc. Roy. Soc. **74**, 524—528, 1905.

N. Égoroff, Sur le dichroisme produit par le radium dans le quartz incolore et sur un phénomène thermoélectrique observé dans le quartz enfumé à stries. C. R. **140**, 1027—1028, 1905.

H. Micheels et **P. de Heen,** Influence du radium sur l'énergie respiratoire de graines en germination. Bull. de Belg. 1905, 29—34.

24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

E. Dubois, Radioaktive Mineralien. Rev. gen. de Chim. **8**, 131—134, 1905.

F. Giesel, Über das Vorkommen von Radium und radioaktiven Edelerden in Fango-Schlamm und in Ackererde von Capri. Phys. Zeitschr. **6**, 205 bis 206, 1905.

A. S. Eve, The infection of laboratories by radium. Nat. **71**, 460—461, 1905.

L. B. Johnson, On the decay of excited radioactivity from natural gases. Phys. Rev. **20**, 177—182, 1905.

A. Gockel, Radioaktive Emanation im Quellgas von Tarasp (Engadin). Chem. Ztg. **29**, Nr. 23, 1905.

H. Mache u. **St. Meyer,** Bericht über die Untersuchung der Vöslauer Thermen auf Radioaktivität. Vöslau 1905. 4 S.

H. Mache u. **St. Meyer,** Über die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie. Wien. Anz. 1905, 118.

F. Henrich, Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität. Monatsh. f. Chem. **26**, 149—184, 1905.

R. Schenk, Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 19—42, 1905.

G. v. d. Borne, Die radioaktiven Mineralien, Gesteine und Quellen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 77—108, 1905.

H. Schlundt and **R. B. Moore,** Radioactivity of some deep wells and mineral waters. Journ. Phys. Chem. **9**, 320—332, 1905.

B. B. Boltwood, On the radioactivity of natural waters. Sill. Journ. **18**, 378—187, 1905.

H. M. Dadourian, Radioactivity of underground air. Sill. Journ. **19**, 16 bis 22, 1905.

J. Jaufmann, Über Radioaktivität von atmosphärischen Niederschlägen und Grundwässern. Meteorol. Zeitschr. **22**, 102—113, 1905.

H. A. Bumstead, Atmospheric radioactivity. Sill. Journ. **18**, 1—11, 1904.

N. R. Campbell, Radioactivity and chemical change. Phil. Mag. **9**, 545 bis 549, 1905.

N. R. Campbell, The radiation from ordinary materials. Phil. Mag. **9**, 531 bis 544, 1905.

A. Wood, Spontaneous ionization of air in closed vessels and its causes. Phil. Mag. **9**, 550—576, 1905.

F. Streintz u. **O. Strohschneider,** Versuche über Metallstrahlung. Wien. Anz. 1905, 123.

G. Melander, Über die Strahlung der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen. Finska Vetensk. Soc. Förh. **47**, Nr. 13, 1905.

W. Merckens, Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine. Ann. d. Phys. **16**, 667—684, 1905.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

2. Band. Jahr 1905. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Über ein neues, die Emanation des Thoriums gebendes radioaktives Element.[1])

Von **O. Hahn.**

Inhalt: I. Darstellung des Radiothoriums. 1. Einleitung; Fraktionierte Kristallisation des Baryumradiumgemisches bis zur ersten Abscheidung eines neuen Stoffes. 2. Festlegung der Thoriumnatur; Andere Methoden zur Trennung des „Radiothors" vom Radium. 3. Konzentration des Radiothoriums; Bestimmung der Stärke der Aktivität. — II. Eigenschaften des Radiothoriums. 1. Thorium X; 2. Emanation; 3. Induzierte Aktivität; 4. Chemische Eigenschaften. — III. Diskussion des Namens. Literaturangaben; Schluß.

Obgleich seit der vorläufigen Mitteilung über obiges Thema die Arbeit noch nicht zu einem abgerundeten Ganzen fertig gestellt worden ist, möchte ich doch schon jetzt einen eingehenden Bericht über das geben, was bis jetzt erreicht ist, da er den Abschluß und die Zusammenfassung meiner Tätigkeit im University College bildet, das ich jetzt zu verlassen gedenke.

Das Ausgangsmaterial war das an Thorium so reiche sog. kubische Mineral „Thorianit", das seit einigen Jahren auf Ceylon gefunden wird. Es findet sich nur recht spärlich, und im Jahre 1904 wurde die bis dahin verfügbare Menge, etwa 250 kg, von Sir William Ramsay käuflich erworben, der frühzeitig dessen stark radioaktive Eigenschaften erkannt hatte.

Die Aufarbeitung der Gesamtmenge geschah in der Fabrik von Tyrer and Co. in London. Die Menge stellte ein sehr reines Produkt

1) Mitteilung aus dem chem. Laboratorium des University College London.

dar, irgendwelche größere Beimengungen anderer Stoffe, die man von den typischen Kristallen des Thorianits leicht hätte unterscheiden können, schienen nicht vorhanden zu sein. Zur Gewinnung des Heliums wurde das gepulverte Gestein mit Kaliumbisulfat geglüht. Die bedeutende Menge des Heliums ist außerordentlich bemerkenswert; das Mineral gab etwa pro Gramm 9,5 ccm, also bei weitem die größte Menge an Helium, die bis jetzt in Mineralien gefunden wurde. Durch Ausziehen mit Wasser und Salzsäure wurden dann die löslichen Teile extrahiert; im Rückstand blieb Kieselsäure, Bleisulfat, Baryumsulfat mit dem Radium neben geringen Spuren anderer Metalle. Nun wurde mit konz. Sodalösung wiederholt gekocht, dabei immer frische Sodalösung verwandt bis alles Baryumsulfat in das Carbonat übergeführt war. Dann wurde mit heißer verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Die Metalle der Erdalkaligruppe gingen als Chloride in Lösung. desgl. Blei teilweise, das nach dem Abfiltrieren von ungelöstem, beim Erkalten zum großen Teil in kleinen Kriställchen herauskam. Die wiederum filtrierte kalte Lösung wurde dann durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann die Baryumgruppe mit Ammoniumcarbonat gefällt. Der völlig farblose Niederschlag wog nach dem Trocknen etwa 18 g. Bis hierhin waren die Operationen teils in der Fabrik, teils, und zwar die letzteren, von Herrn Dr. Denison ausgeführt worden. Die 18 g Carbonate übergab mir dann Sir William Ramsay, um aus ihnen durch die bekannte Fraktionsmethode nach Giesel das Radium als Bromid rein abzuscheiden. Diese bildeten das mir zur Verfügung stehende Ausgangsprodukt für die vorliegende Arbeit. Einige, mir später von Sir William Ramsay zur Verfügung gestellte Niederschläge aus der Verarbeitung des Minerals ließen bis auf einen keine größeren, der Extraktion zugänglichen Mengen des zu beschreibenden Körpers erkennen.

Das aus der heißen Salzsäurelösung, nach dem Überführen der Sulfate in die Carbonate beim Erkalten herausgekommene Chlorblei zeigte aber auch eine nicht unbeträchtliche Aktivität, die sich aus Radium und dem anderen Element zusammenzusetzen scheint. Eine angefangene Konzentrationsmethode für diese Menge, die aber viel weniger stark aktiv ist als die 18 g, soll später beschrieben werden.

Die 18 g Substanz hatten, wie mir Herr Dr. Denison mitteilte, eine ungefähre Stärke von 500 vergl. mit Uran. Nimmt man die Stärke des Radiums als rund zu 1000000 an von der des Urans — wobei übrigens sehr zu beachten ist, ob man die α- oder β-Strahlen miteinander vergleicht — so folgt daraus, daß die 18 g Ausgangssubstanz etwa 9 mg $RaBr_2$ entsprechen, gemäß der Proportion

$$18000 : x = 1000000 : 500$$
$$x = \frac{500 \cdot 18000}{1000000} \text{ mg}$$
$$= 9{,}0 \text{ mg } RaCO_3.$$

Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Aktivität nur vom Radium und nichts anderem herrührt.

Das Baryumradiumcarbonat wurde nun in wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst und darauf wurde begonnen die klare, farblose Lösung zu fraktionieren. Der Verlauf der Fraktionierung wurde am Elektroskop kontrolliert. Sehr bald zeigten sich Unregelmäßigkeiten. Nach den Angaben von Mme. Curie genügen je 6—8 Portionen um am Schlusse ein ungefähr richtiges Produkt zu erhalten, nach der Methode Giesels, die hier verwandt wurde, sollten noch weniger genügen. Dies war nicht im geringsten hier der Fall. Die 8. Portion war noch sehr stark aktiv und auch ein weiteres Teilen gab keine Verringerung, sondern vielmehr eine Verstärkung der Aktivitäten. Es wurde darauf eine möglichst genaue Messung jeder einzelnen Portion vorgenommen und die Stärken verglichen. Es zeigte sich, daß normaler Weise die erste Portion die stärkste war, dann nahmen die Stärken bis zur etwa 5.—6. Stelle langsam ab und wurden dann wieder stärker. Die Lauge der letzten Fraktion hatte wieder etwa dieselbe Stärke wie das dritte Glied.[1]) Wiederholen der Messungen mit einer neuen Fraktionsreihe gab ungefähr dasselbe Resultat. Allerdings weichen die Stärken ein und derselben Portion voneinander manchmal ziemlich stark ab, indem die ausgeschiedenen Kristalle große Verschiedenheiten der Radioaktivität zeigen. Dabei wurden natürlich nach Möglichkeit immer dieselben Bedingungen zur Messung eingehalten. Ein Tropfen der Lauge, oder eine Spur eines Kristalls werden, letzterer nachdem er vorher in einem Tropfen Wasser gelöst war, auf Uhrgläschen eingedampft; dann

1) Es werden hier wie auch im weiteren Verlauf über elektroskopische Messungen kaum irgendwelche Strahlenwerte angegeben. Es ist hinreichend bekannt, daß die Messungen nur annähernd quantitativen Wert haben und nur relative Zahlen ausdrücken, wenn verschiedene Substanzen miteinander verglichen werden. Zu einer ersten, schnellen Orientierung sind sie aber von großer Wichtigkeit und daher sehr häufig auszuführen. Die später folgenden Messungen über Lebensdauer von induzierter Aktivität, so von Thorium, sind den erwähnten Irrtümern nicht unterworfen, da immer dieselbe Substanz unter denselben Bedingungen zur Untersuchung gelangt. Zum quantitativen Vergleich der Stärken meiner Thoriumsubstanz eignen sich die elektrometrischen Emanationsmessungen am besten, daher werden von diesen später einige anzuführen sein.

kurze Zeit bei etwa 120^0 getrocknet, gewogen und gemessen. Nach einiger Zeit gelingt es leicht, immer ungefähr die gleiche Substanzmenge mit annähernd gleicher Oberfläche zu erhalten.

Da die Messungen somit ein Ansteigen der Aktivität wieder gegen das Ende der Fraktionsreihen ergeben hatten, so wurde nun die ganze Fraktionsreihe — sie sei 1—10 — an Stelle 7 der geringsten Aktivität in zwei Portionen geteilt. Dann wurde 1—7 und 8—10 getrennt weiter fraktioniert. Es sollte dadurch geprüft werden, ob sich dann die beiden neuen Fraktionsreihen verschieden verhalten würden. Es war nicht der Fall. Die erste Reihe war anfangs normal, die letzten Portionen waren die schwächsten, bald aber sammelte sich auch hier wieder eine starke Aktivität am Ende an. Die zweite Reihe zeigte am Anfang — es waren 8—10 zu einer Portion zusammen gegeben und dann fraktioniert worden — ebenfalls die normale Stärke der Teile. Die ersten Portionen waren zunächst am stärksten, die weiteren schwächer; aber auch hier trat bald wieder die Verschiebung ein, daß die letzten Anteile stärker wurden. Bemerkt sei noch, daß die Fraktionierung selbst unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt wurde. Gewöhnlich war so verfahren worden, daß die ungefähr heiß gesättigte Lösung, die immer freie Säure enthielt, vom Wasserbade heruntergenommen wurde, wo sie dann schnell erkaltete. Dann wurde mit viel Zeitaufwand das Erkaltenlassen ganz allmählich im Trockenschrank ausgeführt, wodurch sehr lange Kristallspieße erzielt wurden. Schließlich wurde unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade erkalten gelassen, wodurch man ganz feine Kriställchen erhielt, die dann natürlich keine flüssigen Einschlüsse enthielten.

Das Resultat war immer in der Hauptsache dasselbe, so daß später stets wieder zur ersten bequemsten Fraktionsweise zurückgekehrt wurde.

Aus allen diesen Resultaten war folgendes zu schließen: 1. daß ein anderes radioaktives Element außer Radium anwesend sein müsse, das sich beim Fraktionieren allmählich in den letzten Laugen ansammelt, 2. daß dieses radioaktive Element aber sehr leicht mit anderen Ausscheidungen mitgerissen wird, und dadurch eine Trennung des Radiums von ihm durch fraktionierte Kristallisation eine sehr langwierige Operation sein würde.

Was die äußeren Erscheinungen beim Fraktionieren des Baryumradiumgemisches anlangt, so fielen schon frühzeitig zwei Punkte auf. 1. Die Lösungen färbten sich rötlich, die Färbung reicherte sich an in den letzten Laugen, die schließlich, wenn auf kleines Volumen eingedampft wurde, dunkelrote Färbung annahmen. Die erste Vermutung, daß

vielleicht freies Brom ausgeschieden wäre, erwies sich als unrichtig. Später zeigte sich, daß die Färbung von Eisenbromid herrührte, das aber ursprünglich wohl kaum in der Lösung enthalten war. Vielmehr muß die Anwesenheit des Eisens geringen Spuren von Staub zuzuschreiben sein, die unter den gegebenen Londoner Arbeitsverhältnissen nicht zu vermeiden waren. 2. In den Lösungen bemerkte man geringe Spuren farbloser Flocken, die besonders deutlich auftraten, wenn einmal eine ganze Fraktion zur Trockne eingedampft, und dann wieder aufgelöst worden war. Später zeigte es sich, daß diese Flocken wahrscheinlich nur Kieselsäure vorstellten, die in dem ursprünglichen Gemisch enthalten und dann durch das Eindampfen mit Säure unlöslich geworden war.

Die Fraktionierung wurde nun vorläufig unterbrochen, um auf chemischem Wege vielleicht eine Trennung des unbestimmten Elements vom Radium zu erreichen und dann die Natur desselben festzustellen. Dabei war das naheliegendste, entweder Polonium oder Aktinium bezw. Emanium oder ein Gemisch beider anzunehmen. Zur ersten Untersuchung wurde verwandt ein Teil der letzten stark rötlich gefärbten Lauge der zweiten Fraktionsreihe; sie war nicht sehr stark aktiv. Die Lösung wurde, um die freie Säure stark zu verdünnen, mit ziemlich viel Wasser versetzt und in die klare, hellgelb gefärbte, filtrierte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sofort entstand ein deutlicher Farbenumschlag in bräunlich und nach einiger Zeit schieden sich in minimaler Menge rötlich braune Flocken ab. Es ist nicht der Zweck dieser Arbeit, auf die Natur der auch später noch häufig auftretenden Schwefelwasserstoffniederschläge einzugehen. Die geringen Mengen erschweren eine chemische Untersuchung außerordentlich und die stark radioaktiven Niederschläge wurden darum nur auf radioaktive Eigenschaften untersucht. Später erhaltene, etwas größere Portionen geringer Aktivität, wurden mit viel Zeitaufwand chemisch genau zu analysieren gesucht, aber noch bis heute sind die Verhältnisse nicht völlig aufgeklärt und ich gehe daher in dieser Arbeit auf die Beschreibung meiner rein chemischen Versuche der Schwefelwasserstoffniederschläge nicht ein.

Die bräunlich roten Flocken wurden abfiltriert und am Elektroskop auf Aktivität untersucht. In Anbetracht ihrer geringen Menge, sie wogen kein $^1/_2$ mg, waren sie stark radioaktiv. Das Elektroskop klappte etwa in 2 Sek. zusammen, während im Vergleich hierzu 5 mg Uranoxyd erst in $7\,^1/_2$ Min. dasselbe bewirkten.

Ist diese starke Aktivität des Schwefelwasserstoffniederschlags durch Polonium hervorgerufen, so muß die Aktivität durch Bedecken des

Filters mit Zinnfolie oder Glas äußerlich zum Verschwinden zu bringen sein. Das Filter wurde daher mit einem großen Uhrglas bedeckt am Elektroskop geprüft. Es wurde zwar bedeutend schwächer, aber eine deutliche Aktivität blieb zurück. Um einen Vergleich mit einer anderen radioaktiven Substanz zu erzielen, wurde ein Teil des Filters auf ein Uhrgläschen gebracht und gemessen. Es ergab sich ein Abfall über ein bestimmtes Intervall in 6 Sek. Eine geringe Menge einer meiner Radiumfraktionen in äußerst dünner Schicht auf Uhrschälchen ausgebreitet ergab denselben Abfall in 5 Sek. Dann wurden beide mit demselben dicken Uhrglas bedeckt und wieder gemessen. Mein Schwefelwasserstoffilterteilchen bewirkte dann den Abfall in 3 Min., die Radiumfraktion in $2^1/_2$ Min., etwas Uranoxyd unbedeckt in $7^1/_2$ Min. Man sieht, beide Proben sind im Verhältnis zu ihrer früheren Aktivität geschwächt, sind aber beide noch deutlich aktiv.

Es ergibt sich daraus, daß das Verhältnis der Mengen von α- zu β-Strahlen in dem Schwefelwasserstoffniederschlag dasselbe ist wie in meinen Fraktionen, Polonium daher die Aktivität des Schwefelwasserstoffniederschlags nicht ausmacht.[1])

Eine eingedampfte Probe des Filtrats des Schwefelwasserstoffniederschlags gab noch eine bedeutende Aktivität und durch Fällen mit Ammoniak wurde daraus ein geringer rötlich brauner Eisenhydroxydniederschlag hergestellt, der mindestens dieselbe Stärke als der Schwefelwasserstoffniederschlag hatte.

Diese Erscheinung legte die Vermutung nahe, daß das aktive Produkt sehr leicht von jedem Niederschlage mitgerissen wird. Daher wurden nun auch die Filter verwendet, auf denen Spuren von Staub einerseits, geringe farblose Flocken andererseits, die wie oben erwähnt häufig auftraten, abfiltriert waren. Es zeigte sich, daß diese Filter eine ganz erstaunliche Aktivität hatten, die sich auch durch Auswaschen mit viel heißem Wasser nicht stark verringern ließ. Es wurden nun außer der ersten und zweiten Radiumfraktion, die keine Spur eines Niederschlags weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Ammoniak erkennen ließen, alle Fraktionen zusammengegeben, durch das oben erwähnte Staubfilter filtriert und zur Vertreibung überschüssiger Säure stark eingedampft. Dann wurde der Rest mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff ein geringer bräunlicher Niederschlag erzeugt. Im Filtrat

1) Eine mit einer späteren Probe ausgeführte Prüfung auf Marckwalds „Radiotellur" durch Eintauchen eines Bismutstabes in die Lösung hatte dasselbe negative Resultat.

davon gab Ammoniak nach dem Oxydieren mit etwas Salpetersäure einen flockigen rotbraunen Eisenhydroxydniederschlag. Das Filtrat hiervon war dann völlig farblos und nur noch ganz schwach aktiv. Alle drei getrockneten Filter waren stark aktiv, ungefähr gleichstark das Staubfilter und der Eisenniederschlag, ziemlich beträchtlich schwächer der Schwefelwasserstoffniederschlag. Das stark aktive Staubfilter wurde zusammen mit einigen anderen aktiven Filtern verascht und mit der geringen Aschenmenge nach dem Ausziehen mit verdünnter Säure wiederum ein Schwefelwasserstoff- und ein Ammoniakniederschlag erzeugt.[1] (Um einen filtrierbaren Schwefelwasserstoffniederschlag zu bekommen, war eine Spur Kupferlösung zugesetzt worden.) Die Verteilung der Aktivitäten war wieder dieselbe. Der in Säure ungelöste Teil der Filterasche war stark, der Schwefelwasserstoffniederschlag schwächer, der Ammoniakniederschlag wieder stärker aktiv. Die Wahrscheinlichkeit ergab sich daraus, daß das aktive Element in die Ammoniakgruppe gehört, wenn es auch durch alle anderen Niederschläge oder eingebrachte feste Partikeln niedergerissen wurde. Da hierdurch die Vermutung, daß Aktinium-Emanium vorläge, noch gestützt wurde, so wurde jetzt zur Untersuchung der Emanation der radioaktiven Substanz geschritten. Zuerst wurden die Leuchtwirkungen auf den Schirm geprüft. Die beiden stark aktiven Ammoniakniederschläge wurden in Salzsäure gelöst und die Lösung in ein Reagensgläschen gebracht, das mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen war; zwei Glasröhrchen führten in das Glas, wovon das eine in die Flüssigkeit tauchte. Durch Blasen durch das längere Rohr wurde ein Luftstrom durch die Lösung geschickt, dieser im Dunkelzimmer, nachdem sich das Auge an die Dunkelheit gewöhnt hatte, auf den Zinksulfidschirm geleitet. Der leuchtete kurz auf. Nach kurzer Zeit war die Leuchtwirkung verschwunden, kam aber nach kurzer Zeit, wenn auch nicht mehr ganz so stark, wieder. Dies konnte beliebig wiederholt werden. Zu schließen war daraus, daß zwei Emanationen anwesend waren, wovon die eine Radiumemanation war. Wenn die einmal weggeblasen war, so kam sie vorläufig nicht wieder. Die andere konnte Aktiniumemanation sein, es war aber nicht recht einzusehen, warum es immer einiger Minuten bedurfte, um sie wieder zu beobachten. Bemerkt sei, daß die ganze Erscheinung nur sehr schwach war und nur mit gut ausgeruhtem Auge zu sehen war.

Die nächste Prüfung wurde dann mit dem Elektroskop vorge-

---

1) Es sei bemerkt, daß nach den allerersten Versuchen während des ganzen Verlaufs der Arbeit nur quantitative gewichtslose Filter zum Filtrieren der aktiven Lösungen verwandt wurden.

nommen. Zuerst wurde nochmals die wahrscheinlich in geringer Menge vorhandene Radiumemanation in einem anderen Raume ausgeblasen. Beim direkten Einleiten der Emanation in das Blechgefäß des Elektroskops ging dann das Aluminiumblatt sofort herunter. Dann wurde das Einleiten abgestellt und nach etwa $^1/_2$ Minute wieder geprüft. Das Blättchen ging noch immer sehr schwach herunter. Um zu prüfen, ob nicht doch etwas Radiumemanation vorhanden sei, das diesen Abfall bewirkte, wurde die Emanation aus meinem Reagensgläschen zuerst in einen kleinen Gashalter, der aus einem gewöhnlichen Erlenmeyerkolben mit Korkstopfen und zwei Glasröhren bestand, eingeleitet. Kurze Zeit danach wurde die Gasmenge aus diesem Gasometer in das Elektroskop geleitet. Die Blättchen fielen nicht mehr zusammen, Radiumemanation war also nicht vorhanden, die hätte man ja nach 4 Tagen noch nachweisen können. Aber es schien auch keine oder wenigstens nicht ausschließlich Aktiniumemanation anwesend zu sein, denn die müßte sich ja nach $^1/_2$ Minute schon mindestens auf den 1000sten Teil zersetzt haben. An Emanation des gewöhnlichen Thoriums war nicht zu denken, denn diese konnte aus so geringer Substanzmenge nicht entfernt so starke Wirkung zeigen. Es blieb somit jetzt nur die quantitative Bestimmung der Zerfallskonstante der fraglichen Emanation mittels des Elektrometers übrig. Der Liebenswürdigkeit des Herrn Professors Trouton vom physikalischen Laboratorium des University College verdanke ich die Überlassung eines Thomsonschen Quadrantelektrometers. Dasselbe wurde zu der gleichen Zeit auch von Herrn Dr. Sackur zu anderen Messungen benutzt, mit welchem Herrn zusammen auch die hier folgenden Emanationsmessungen ausgeführt wurden. Auch ein Raum im physikalischen Institut wurde uns zu den Messungen liebenswürdigst überlassen; denn alle Messungen der Stärke der radioaktiven Produkte mußten weit entfernt von meinem eigentlichen Arbeitsplatz ausgeführt werden.[1]) (Zur Aufstellung meines Elektroskops hatte mir Sir William Ramsay schon gleich zu Beginn einen von dem Arbeitsplatz weit entfernten Ort zur Verfügung gestellt.)

Die allererste Messungsreihe sei hier angeführt; wenn sie auch durchaus keine sehr gut brauchbaren Zahlen gibt, so zeigt sich doch

---

1) Als uns wegen anderweitiger Verwendung dieses Quadrantelektrometer nicht mehr zur Verfügung stand, wurde uns, durch liebenswürdige Vermittlung von Sir William Ramsay, ein Elektrometer vom „National Physical Laboratory" in Bushy Park London, freundlichst überlassen. Dasselbe benutzte ich auch zu meinen sämtlichen Messungen während des letzten Sommers und ich sage dem erwähnten Institut auch hier meinen besten Dank dafür.

für den, der die Eigenschaften der Emanationen und induzierten Aktivitäten der radioaktiven Substanzen kennt, mit einem Blick die ganze Lösung der gestellten Frage nach dem Wesen der Emanation. Ausgeführt wurde die Messung in der Weise, daß die Emanation aus dem Gläschen nach Passieren eines Wattepfropfens und einer kleinen Phosphorpentoxydröhre dicht in das Meßgefäß eingeführt wurde. Dann wurde das Gefäß an den Öffnungen verschlossen und die Erdleitung zwischen Meßgefäß und Elektrometer unterbrochen. Jede Minute wurde eine Messung ausgeführt, bis nahezu Konstanz der Aktivität eingetreten war. Dann wurde so lange Luft durch die Röhre geblasen, bis wiederum Konstanz eingetreten, die zurückbleibende induzierte Aktivität dann zu den angegebenen Zeiten gemessen. Der Übersicht halber werden die gefundenen Werte für die Zeit auf dieselbe Skalendifferenz bezogen, während man zur Messung, wenigstens am Anfang, immer nach Möglichkeit ungefähr dieselben Zeiten mißt, also verschiedene Skalendifferenzen.

Skalendifferenz 50 mm	Zeit, die gebraucht wird,		Zeit, nach der gemessen wird, in Minuten.
50 mm	0,9		
"	1,9		1
"	3,4		2
"	6,6		3
"	8,2		4
"	8,4	dann ausgeblasen	5
"	29	"	
"	35	"	
"	43	"	
			Zeit, zu der gemessen wurde.
50 mm	48	ausgeblasen	
"	48	"	2^{55} N.
"	45		3^{20} "
"	30		3^{30} "
"	28		4 "
"	19		4^{40} "
"	21		5^{20} "
"	23		6 "
"	54		10 V.

Man sieht aus diesen Zahlen:

1. die Abwesenheit von Aktiniumemanation;

2. die Anwesenheit von Thorium- und Radiumemanation. Letztere ist in viel geringerem Prozentsatz vorhanden als erstere, sie beträgt etwa $^1/_{10}$

der Thoriumemanation. Die Thoriumemanation ist schon nach 5 Min. auf einen geringen Wert gesunken, in der Minute auf etwas mehr als den halben Wert sinkend; die Radiumemanation bleibt übrig. Diese wird durch mehrmaliges Ausblasen beseitigt. Zurück bleibt induzierte Thorium- und Radiumaktivität. Die scheinbar unregelmäßigen mittleren Zahlen sind bedingt durch die in den ersten Stunden stärker werdende induzierte Thoraktivität.

Von nachmittags 5 Uhr ab ist der größte Wert erreicht, am nächsten Morgen ist die Stärke auf über die Hälfte gesunken, einem Abfall in etwa 11 Stunden auf den halben Wert entsprechend.

Da die verwandte Substanz bei weitem kein Gramm betrug, vielleicht $^1/_{10}$—$^1/_{50}$, außerdem selbst in dieser geringen Menge der Hauptbestandteil Eisen war, so konnte die Emanation nicht vom gewöhnlichen Thorium herrühren, es lag also ein neuer radioaktiver Körper vor, der die Emanation des Thoriums zu geben schien. Eine außerordentlich große Zahl von exakteren Messungen mit einheitlicheren Produkten unter besser gewählten Bedingungen bestätigte die Vermutung. Daß nicht etwa nur Rutherfords Thorium X vorlag, wurde sehr frühzeitig erkannt, als bei der Wiederholung der Emanationsmessungen Tage und Wochen darauf, keine Abnahme der Stärke zu erkennen war. Thorium X hätte ja schon nach 4 Tagen sich zur Hälfte zersetzt gehabt. Alle, auch die früheren Messungen, in denen man die Bedingungen zu einwandsfreien Resultaten noch nicht alle sicher erkannt hatte, gaben einen halben Zerfall der Emanation in 52—55 Sek. Die induzierten Aktivitäten wurden anfangs meist etwas höher als 11 Stunden gefunden. Ich werde bei Besprechung der Eigenschaften der Emanation die endgültig unter richtigen Bedingungen gefundenen Emanationszahlen und Zahlen für die induzierte Aktivität angeben, die mit den neuen, von anderen Forschern gefundenen, gut übereinstimmen, andererseits den Grund für die anfänglich immer zu hoch gefundenen Zahlen der induzierten Aktivität. Gründe, deren Erörterung noch später in dieser Arbeit erfolgen kann, führen zu der großen Wahrscheinlichkeit, daß das radioaktive Element, mit dessen Konzentration sich der nächste Teil zu beschäftigen hat, den radioaktiven Bestandteil des an sich inaktiven Thoriums ausmacht. Sicher bewiesen ist dies noch nicht, aber ich zweifle nicht, daß es in kurzer Zeit geschehen sein wird. Der nächstliegende Name für das stark radioaktive Element wäre dann Radiothorium, natürlich immer unter der Voraussetzung der Inaktivität des eigentlichen Thoriums. Ich wähle daher vorläufig diesen Namen, dabei auch Anregungen von verschiedenen anderen Seiten folgend; denn eine

jedesmalige lange Umschreibung an Stelle eines Wortes erschwert die Übersicht und kann zu Mißverständnissen Anlaß geben. Ganz analog müßte man statt des Namens Thorium *X* den Ausdruck Radiothorium *X* einführen. Ich habe aber den eingeführten Namen Thorium *X* beibehalten, da er besser klingt und ein Irrtum nicht möglich ist.

Was die Berechtigung einer Namengebung überhaupt angeht, so hat man bei radioaktiven Elementen von anderen Gesichtspunkten auszugehen, als bei den übrigen. Die radioaktiven Eigenschaften sind bei jenen die charakteristischsten Merkmale. Bestimmung der Zerfallskonstante der Emanation und induzierten Aktivitäten genügen hier vollkommen, wenn die Substanz auch bei weitem nicht in der großen Quantität vorhanden ist, um sie ganz rein herzustellen zur sicheren Bestimmung der Linien im Spektrum und des Atomgewichts.

Nachdem die Anwesenheit einer stark aktiven thoriumartigen Substanz erkannt war, kam es vor allem darauf an, ihre Emanationsabgabe mit der von gewöhnlichem Thorium zu vergleichen, um über die Stärke der neuen Substanz sich Klarheit zu verschaffen. Vorher wurde noch nach Methoden gesucht, eine möglichst vollständige Trennung des Radiums herbeizuführen, das ja noch in ziemlicher Menge anwesend war. Sehr bald stellte sich heraus, daß in dieser Trennung des Radiums vom Radiothorium eine große Schwierigkeit liegt, wenn man letzteres nicht auch dabei verdünnen will. Zuerst wurde versucht durch Fällen mit ganz geringem Überschuß von Ammoniak das Radium in Lösung zu halten, während das Radiothorium mit dem Niederschlag herausfällt. Es gelingt nicht quantitativ, etwas Radium fällt mit aus und etwas Radiothorium bleibt in Lösung, von beiden allerdings nur wenig, und wenn einige Male wiederholt, wird wohl ein praktisch radiumfreies Radiothorium zu erhalten sein, allerdings nicht in der ursprünglichen Menge, denn etwas bleibt ja in Lösung. Zu dem vorliegenden Zweck der Stärkebestimmung war diese Methode aber deshalb ungeeignet, weil Thorium *X* oder vielmehr Radiothorium *X* in Lösung bleibt, und man erst nach längerer Zeit die richtige Stärke des Präparats erhält. Ein Ersatz von Ammoniak durch Natronlauge verschlechtert die Trennung des Radiums wesentlich, wenn dadurch auch das Radiothorium *X* mitgefällt wird.

Es wurde daher nun eine Trennung mit Ammonoxalat versucht. Dieses Reagens gab in der verdünnt salzsauren Lösung einen ganz geringen Niederschlag, der sich in der Wärme und im Überschuß des Fällungsmittels nicht auflöste, also kein Thoriumoxalat war. — Er wurde später nicht mehr erhalten und war wahrscheinlich etwas oxalsaurer Kalk. — Dieser Oxalatniederschlag wurde in der Kälte abfiltriert

und zeigte nach dem Trocknen in Anbetracht seiner geringen Menge, es waren etwa 10 mg, ganz bedeutende Aktivität. Allerdings war auch dieser Niederschlag nicht ganz radiumfrei und das Filtrat davon durchaus nicht radiothoriumfrei. Immerhin wurde dieser Niederschlag zu der ersten Messung der relativen Stärke benutzt, denn er war bei weitem der stärkste der bis dahin erhaltenen Radiothorpräparate. Ich möchte nur vorher kurz einiges über die Art der Messung und ihre Anwendbarkeit erwähnen. Bekanntlich ist die Emanationsabgabe des Thoriums, wenn im gelösten Zustand vorliegend, nach Rutherford innerhalb weiter Grenzen der angewandten Substanzmenge proportional. Ich erhalte daher die Stärke meines Präparats, verglichen mit der des Thoriums, wenn ich bekannte Mengen unter gleichen Bedingungen, immer in Lösung natürlich wegen des so sehr schwankenden Verhaltens der festen Thorpräparate, auf ihre Emanationsfähigkeit untersuche. Nur schließt der von mir beschrittene Weg einige Irrtumsmöglichkeiten ein. Wegen der großen Stärke meiner Substanz verglich ich mit viel Thoriumlösung, in diesem Fall 10 mg Radiothorium mit 50 g gewöhnlichen Thoriums. Für so weite Grenzen konnte natürlich die Richtigkeit der erwähnten Proportionalität noch nicht untersucht werden; auch waren die angewandten Volumina der Flüssigkeiten sehr verschieden, sie verhielten sich etwa wie 1 : 100. Trotzdem habe ich von einer starken Vermehrung des Volumens meiner Substanz und einer großen Verdünnung abgesehen, weil die Benutzung größerer und vieler Gefäße, sowie das Eindampfen der Volumina Arbeiten sind, die man sich bei sehr wertvollen Substanzen, die nur in sehr geringer Menge vorhanden sind, wegen der Möglichkeit eintretender Verluste und Verunreinigungen gerne erspart. Eine andere mögliche Fehlerquelle ist die Inkonstanz des zum Einblasen der Emanation verwandten Luftstroms. Einen stets konstanten Luftstrom konnte ich aus örtlichen Verhältnissen nicht anbringen. Ich half mir daher so, daß ich mittels des Handgebläses einen Luftstrom anwandte, dessen Geschwindigkeit ich stark variierte. Nachdem der erste Überschuß der Emanation weggeblasen ist, stellt sich bald ziemliche Konstanz ein für gleichmäßig eingeleitete Emanation. Notiert wurden dann die größten Aktivitäten, die meist mit ziemlich lebhaftem Luftstrom erreicht wurden. Den später häufig ausgeführten Vergleichsmessungen für meine Radiothorpräparate kommen die erwähnten Fehlermöglichkeiten nur in ganz geringem Maße zu, da sie unter sehr ähnlichen Bedingungen zu messen waren. Erwähnt sei noch zum Schlusse, daß die Ladung der Messungsröhren stets 1500 Volt betrug, welche Spannung zur Erreichung des Sättigungs-

stromes meiner stärksten Präparate wahrscheinlich zu gering war, ein Fehler, der die gemessene Stärke der Substanzen aber nur herabdrücken kann, so daß die später folgenden Angaben über die Stärke meiner Substanz wahrscheinlich etwas zu niedrig gegriffen sind. Im übrigen wäre eine möglichst peinliche Aktivitätsbestimmung der im Verlaufe der Konzentration erhaltenen Filtrate, Niederschläge usw. schon an sich überflüssig gewesen, da die einfachsten Operationen wie Filtrieren, Eindampfen usf. schon häufig Verschiebungen in der Aktivität bedingten.

Der etwa 10 mg betragende Oxalatniederschlag wurde nun also in verdünnter Salzsäure gelöst, das Filter sehr gut ausgewaschen und die Lösung, nachdem sie etwas eingedampft worden war, in das schon vorher zu Emanationsmessungen benutzte Reagensgläschen gebracht.

Andererseits wurden 50 g reines wasserhaltiges Thoriumnitrat der Firma Baird u. Tatlok, London in 250 ccm Wasser gelöst und durch die in einem Erlenmeyer-Kolben sich befindliche Lösung ein lebhafter, aber möglichst konstanter Luftstrom in die Messungsröhre, deren eine Klemme mit dem Elektrometer verbunden war, geleitet. Das Gas passierte auf seinem Wege in das Meßgefäß ein mit Phosphorpentoxyd und ziemlich fest gestopfter Watte gefülltes Gefäß. Die Messungen, die in bekannter Weise ausgeführt wurden, geschahen während des Einblasens der emanationshaltigen Luft. Nach kurzer Zeit beobachtete man eine sich beim weiteren Verlauf des Einblasens kaum mehr ändernde Geschwindigkeit der Änderung des Ausschlags. Wiederherstellung der Erdleitung und Wiederholung der Ablesung bei verschieden schnellem Durchblasen zeigten bald die Bedingungen zur Maximalgeschwindigkeit der Nadel. Es ergab sich folgendes Resultat.

50 g Thoriumnitratlösung gaben eine Ablenkung von 350 Teilst. in 24 Sek.
etwa 10 mg Radiothorlösung „ „ „ „ 350 „ „ 1 „

Hieraus folgt für die Stärke des Radiothors $24 \cdot 100 \cdot 50 = 120000$, d. h. die 10 mg Oxalatlösung gaben etwa 120000 mal so viel Emanation ab, als 50 g wasserhaltigen Thornitrats in wässriger Lösung. Auch ein hoher Wassergehalt des Nitrats macht bei dem hohen Atomgewicht des Thoriums nicht sehr viel aus, so daß mindestens eine Stärke von 100000 übrig bleibt.[1])

Die 10 mg Radiothor waren also so stark radioaktiv wie 1 kg gewöhnliches Thorium. Man könnte vielleicht einwenden, der Schluß von der Emanationsabgabe auf die Stärke sei nicht einwandsfrei richtig,

1) Da es hier zuerst nur auf Bestimmung der Größenordnung der Aktivität ankam, so wurde eine Wasserbestimmung der Thoriumvergleichssubstanz nicht ausgeführt.

so daß ein Thorpräparat mit einem höheren Prozentsatz Emanation — natürlich unter Bedingungen gemessen, wo alle Emanation zur Geltung kommt, also in Lösung — nicht notwendig im selben Verhältnis stärker zu sein braucht. Der Einwand wäre aber irrig, denn nach den Untersuchungen Rutherfords und Soddys setzt sich die Aktivität des Thoriums zusammen 1. aus der Aktivität der Emanation, die das aus dem Thor zuerst entstehende Thorium X aussendet, 2. der aus der Emanation entstandenen induzierten Aktivität, 3. der nicht entfernbaren Radioaktivität, die etwa 25 Proz. der ganzen ausmacht, nur aus α-Strahlen besteht und aller Wahrscheinlichkeit die Umwandlung des Thoriums in Thorium X begleitet, und schließlich der Aktivität des Thoriums X, die die Umwandlung desselben in die Emanation begleitet. Man sieht, die vier Faktoren sind alle abhängig voneinander und eine Änderung des einen bedingt eine Änderung der beiden anderen.

Neben der Untersuchung der neuen Substanz mittels Elektroskops und Elektrometers wurden auch die Wirkungen im Dunkelzimmer auf die verschiedenen Arten von Schirmen vergleichenden Untersuchungen unterworfen. Trotz ihres mehr qualitativen Charakters haben diese Untersuchungen im Dunkelzimmer besonders während der nun folgenden Konzentration manchen nützlichen Hinweis gegeben.

Die 10 mg Substanz zeigten auf ihrem Filter allein keine Spur von Selbstleuchten. Die Wirkung auf den Baryumplatincyanürschirm war kräftig, allerdings nicht so kräftig wie die Wirkung auch mittelstarker natürlich selbstleuchtender Radiumpräparate. Die Wirkung auf den Zinksulfidschirm war sehr glänzend und mit der Wirkung auch starker Radiumpräparate gar nicht zu vergleichen, da diese kaum irgendeine Wirkung auf ihn hervorbringen. Durch diese Leuchtwirkung war daher auch die Vermutung, daß Aktinium die fragliche aktive Substanz sei, sehr bestärkt worden (natürlich nur vor der elektrometrischen Untersuchung). Einige von Professor Giesel liebenswürdigst übersandte Emaniumpräparate zeigten aber doch ganz andere Leuchtwirkungen. Die sich auf dem Zinksulfidschirm hin und her bewegende Emanation seines Emaniums war sehr deutlich zu sehen; bei unserem Präparat gelang dies nur nach Auflösen und Durchblasen von Luft durch das Gläschen auf den Schirm, und auch hierbei war die Wirkung sehr schwach. Dies änderte sich im Verlaufe der Arbeit bedeutend; ich werde an geeigneter Stelle darauf zurückkommen.

Es würde ein sehr langer und ermüdender Weg sein, wollte ich den genauen Verlauf der weiteren Trennung des Radiothoriums von Radium und die Konzentration des ersteren so beschreiben, wie sie statt-

gefunden hat. Aus der Natur der Arbeit ergibt sich, daß man manche Wege einschlägt, die guten Erfolg versprechen, aber sich doch als unzweckmäßig herausstellen. Eine der Hauptgefahren ist eine riesig schnell anwachsende Menge von Filtraten, Niederschlägen usf., die man alle berücksichtigen muß, wenn man keine Verluste an der absolut genommen nur sehr geringen Menge Substanz erleiden will. Es ist eben eine quantitative Reaktion nie eingetreten, die Aktivität verteilt sich immer zwischen Niederschlag und Lösung, allerdings in sehr wechselnden Verhältnissen und es kommt dann darauf an, nach vorheriger Stärkemessung gleichwertige Portionen zusammenzugeben. Bei der Emanationsmessung ist dabei immer auf Thorium *X* Rücksicht zu nehmen, das hauptsächlich bei Ammoniakniederschlägen, aber auch bei anderen anfängliche Verschiebungen der Aktivität bedingt. Leere Filter und übrige „Reste“ wurden immer angesammelt bis zu einem gewissen Betrage und dann gemeinschaftlich aufgearbeitet.

Da nach der elektrometrischen Methode es sehr leicht ist, Radium und Thorium nebeneinander zu erkennen, auch wenn eins der beiden in sehr geringem Prozentsatz anwesend ist, so wurden, nachdem die Natur des Radiothoriums erkannt war, alle Radiumfraktionen auf die Gegenwart des neuen Elements untersucht und in allen Fraktionen wurde es nachgewiesen und bei weitem nicht zum mindesten in der stärksten, die eigentlich kaum noch etwas enthalten sollte. Man sah daraus, daß das Fraktionieren eine sehr langwierige Arbeit war und bis jetzt bei weitem nicht zu einer befriedigenden Trennung geführt hatte. Es wurde daher zunächst versucht, durch Elektrolyse vielleicht das Radiothorium abzuscheiden. Die Versuche führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Außer der Elektrolyse in verdünnter bromwasserstoffsauren Lösung, wurde oxalsaure Lösung und salpetersaure Lösung versucht. Im übrigen wurden allerdings die Bedingungen nicht sehr variiert. Die Spannung betrug zwischen 2 und 4 Volt, die Elektroden waren immer Platin. Sehr starke induzierte Aktivitäten neben sehr geringen bleibenden waren meist das Resultat. Der Abfall der induzierten Aktivitäten war meist anormal und nicht einheitlich in Übereinstimmung mit früheren Versuchen von anderer Seite. Unterdessen sind unabhängig von einander von zwei verschiedenen Seiten die abnormalen Verhältnisse der Thorinduktion durch deren Trennung in Thorium *A* und Thorium *B* einwandsfrei aufgeklärt worden.

Ein weiterer Versuch, das in den Radiumfraktionen noch enthaltene Radiothorium schnell herauszuholen, war die Fällung von etwas Eisen mittels Ammoniak. Jeder der einzelnen Radiumfraktionen

wurde eine Spur, nie mehr als 1 Tropfen, verdünnter Eisenchloridlösung zugesetzt. Dann wurde das Eisen mit einem ganz geringen Überschuß von reinem Ammoniak gefällt. Von jeder einzelnen Fraktion erhielt man so eine ganz geringe Eisenhydroxydfällung, die alle auf einem gemeinschaftlichen Filter gesammelt wurden, während die Filtrate nach dem Ansäuern natürlich getrennt weiter fraktioniert wurden zur Konzentration des Radiums. Auch diese Methode, von der ich mir sehr viel versprochen hatte, wurde später wieder aufgegeben. Das Eisenfilter war zwar beträchtlich aktiv, gab starke Thoriumemanation, enthielt aber auch nicht unbeträchtliche Mengen Radium. Auf der anderen Seite war durch die geringe Menge Eisen nicht alles Radiothorium mitgerissen worden. Alle Filtrate enthielten noch davon. Zur Prüfung hatte man zu warten, bis das Thorium *X* zersetzt war. Eine mehrmalige Wiederholung wird übrigens sicherlich alles Radiothor auf diese Weise gewinnen lassen, aber man hat dann zu viel Radium dabei, und dessen Trennung von Radiothor ist dann ohne Verlust schwer. Denn wollte man z. B. das Radium und Baryum mit Schwefelsäure ausfällen, so würde wieder ein großer Teil Radiothorium ausfallen. Deshalb wurde auch die sehr nahe liegende Methode der direkten Trennung mittels Schwefelsäure aus allen Fraktionen gar nicht versucht, stammt doch das ganze Ausgangsmaterial für diese Arbeit aus einem Schwefelsäurerückstand, der die Thoriumsubstanz festhielt.

Schließlich wurde wieder weiter fraktioniert. Wenn die Methode auch sehr lange dauert, so bekommt man doch wenigstens ein praktisch radiumfreies Präparat und das ist wenigstens für alle Messungen und physikalische Untersuchungen ein großer Vorteil. Ich möchte hier, obgleich es nicht direkt zum Thema gehört, auf eine Beobachtung aufmerksam machen, deren rechtzeitige Erkenntnis mir manche Arbeit erspart hätte. Die Filtrate der Ammoniakfällungen wurden, wie schon erwähnt, zur weiteren Anreicherung des Radiums weiter fraktioniert. Sie waren nicht nochmal vorher mittels Carbonat gefällt worden, enthielten also eine beträchtliche Menge von Bromammonium. Die Fraktionierung geschah so schnell als möglich. Nach einigen Fraktionsreihen wurden elektrometrische Messungen gemacht. Es ergab sich bald, daß die letzten also leichtest löslichen Anteile im Verhältnis zu den ersten ganz außerordentlich stark aktiv waren und sich die größte Menge des Radiums zusammen mit dem noch vorhandenen Radiothorium in den letzten Fraktionen angesammelt hatte. Der Grund wurde nicht eingesehen, ich legte ihn auf zu schnelles Fraktionieren; die Kristalle sahen ganz anders als früher, waren klein und schwer von der Mutter-

lauge zu trennen. Die nächsten Fraktionsreihen wurden daher mit äußerster Vorsicht ausgeführt, es wurde langsam im Luftbade erkalten gelassen usf. Das Resultat war dasselbe. Radium sammelte sich in den letzten Fraktionen an und zwar tat es das schneller als Radiothorium selbst, so daß eine direkte Umkehrung der Resultate entstand. In der stärksten Fraktion, die nur Radium enthalten sollte, fand sich nur wenig neben nicht unbeträchtlichen Mengen Radiothorium, in den letzten Fraktionen fand sich viel Radium neben Radiothor. Ich sehe von einer Darstellung der direkten Zahlenwerte ab; denn ganz einwandsfreie Vergleiche mit verschieden großen Mengen von Flüssigkeiten, die Radium- und Thoriumemanation geben, lassen sich schwer geben, weil man nicht weiß, inwieweit die Radiumemanation entfernt ist, wenn die Messung stattfindet. Immerhin war das Resultat zweifellos das angegebene und hat seinen Grund in der Anwesenheit der Ammonsalze. Als die Fraktionen wieder mit Carbonat ausgefällt und dann neu gelöst waren, war die Fraktionierung wieder normal, d. h. Radium schied sich in den ersten Fraktionen aus und es entstanden wieder die normalen charakteristischen spießischen Kristalle. Ob die beobachtete Erscheinung ihren Grund in einem Doppelsalz des Radiums mit Ammonium hat, das leicht löslich wäre, kann ich nicht entscheiden. Aus Analogiegründen mit Baryum wäre es unwahrscheinlich. Vielleicht spielt die gleichzeitige Anwesenheit des Radiothoriums eine Rolle dabei.

Ich will nun ganz kurz auf einige Methoden der weiteren Konzentration und Trennung von Eisen eingehen, obgleich ich noch nicht zu einem endgültigen Urteil gelangt bin, welches die beste ist. Das vorliegende Material war in den meisten Fällen Eisen und ein mit Ammoniak in farblosen Flocken fällbarer Körper, den ich früher für Thorium hielt, welche Ansicht nach später zu besprechenden Reaktionen kaum mehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die eine Methode mittels Ammoniumoxalat wurde bereits angegeben. Sie hat einen großen Nachteil nämlich die Schwierigkeit der Aufarbeitung der Oxalate. Geht man von der Voraussetzung aus, daß das Radiothorium den allgemeinen chemischen Eigenschaften des Thoriums folgt, was es ja zu tun scheint — ich komme am Schlusse der Arbeit darauf zurück — so ist es sehr schwer, das Oxalat in eine leicht fällbare lösliche Form zu bringen. Man muß glühen zur Vertreibung der Oxalsäure und dann Schwefelsäure als Lösungsmittel des Oxyds anwenden. Eine Entfernung der Schwefelsäure aus Filtraten durch Abdampfen ist dann sehr lästig und kaum ohne Verlust durchzuführen. Der zweckmäßigere Ersatz des Ammonoxalats durch Oxalsäure beseitigt natürlich diese Übelstände

auch nicht, wenn diese auch eventuell vorhandenes Thorium quantitativ fällt.

Es wurde dann eine Trennung mit Wasserstoffsuperoxyd in ganz schwach saurer Lösung versucht. Eisen sollte in Lösung bleiben, während der farblose Körper ausfiel. Eisen wurde aber, besonders wenn nur wenig vorhanden war, ungefähr quantitativ mitgerissen und auch nach Zusatz eines weiteren Tropfens Säure und durch Kochen nicht in Lösung gebracht.

Eine gesättigte Kaliumsulfatlösung fällt aus eisenhaltigen Thoriumlösungen das Thorium quantitativ als Doppelsulfat aus. Bei den mir zur Verfügung stehenden geringen stark aktiven Mengen konnte kein sichtbarer Niederschlag beobachtet werden.

Eine Methode, die ich mit ziemlichem Erfolge anwandte, möge etwas eingehender beschrieben werden. Sie bestand in der Fällung der eisenhaltigen Radiothoriumlösung mit Ammoniumcarbonat.

Die Fällung geschieht mit einem Überschuß in der Kälte. Eisen fällt aus, Thorium löst sich im Überschuß des Fällungsmittels und kommt in der Wärme als basisches Carbonat heraus. Meine stärksten Lösungen wurden zusammengegeben und in der angegebenen Weise behandelt. Der Eisenniederschlag war anfangs fast völlig farblos, wurde aber durch Oxydation in der Lösung bald bräunlich. Man ließ einen Tag absetzen und filtrierte dann ab. Nach dem oberflächlichen Auswaschen mit kaltem Wasser, dem etwas Ammoncarbonat zugesetzt war, wurde das klare Filtrat einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es entsteht allmählich Trübung und durch kurzes Kochen scheidet sich in geringer Menge ein ebenfalls gelblich gefärbter flockiger Niederschlag ab. Die gelbe Farbe rührt offenbar auch von etwas Eisen her. Er wurde abfiltriert und gut ausgewaschen. Beide Filter wurden dann getrocknet und ihre Stärke untersucht. Sie sind beide stark radioaktiv. Da aber das erste eine bei weitem größere Menge als das zweite ausmacht, so ist die relativ größere Aktivität in dem ersten Filter. Zudem verschiebt sich dies noch nach einigen Tagen zugunsten des zweiten. So gab eine Emanationsmessung der in Papier gehüllten trocknen Substanz am 23. VI. einen Abfall von 400 Skalenteilen in 2,2 Sek. Am 27. VI. unter denselben Bedingungen in 1,6 Sek. Die Methode wurde wiederholt; der geringe zweite Niederschlag q betrug 4,7 mg, der erste p, der nicht gewogen war, war viel mehr, mindestens 25 mg. Direkt nach der Herstellung gab der Niederschlag q im Dunkelzimmer auf den Zinksulfidschirm ein viel schwächeres Licht als p, nach einigen Tagen war es fast ebenso stark. Genauer als im Dunkelzimmer war

es am Elektroskop zu verfolgen. Gemessen wurden die β-Strahlen durch das geschlossene Elektroskop hindurch.

Datum	Abfall über 5 Skalenteile p etwa 25 mg	q 4,7 mg	
28. VI.	7,8 korr.	71 korr.	Der täglich schwankende Wert für den natürlich. Abfall ist bei den angegebenen Zahlen abgezogen.
29. „	—	58 „	
30. „	12,5 „	40 „	
3. VII.	17,9 „	34 „	
5. „	17,3 „	30 „	

Die zweitletzte Zahl von p fällt aus der Reihe, sonst sieht man aber recht deutlich, daß q fast dreimal so stark nach einigen Tagen als anfangs und p beträchtlich schwächer wird. Eventuell vorhandenes Radium würde natürlich in p sein, so daß dies die Verstärkung von q nicht ausmachen kann. Die Ursache ist also im Thorium X zu suchen, das sich in überschüssigem kalten Ammoncarbonat nicht in dem Maße löst als das Radiothorium.

Man sieht, nach dieser Methode ist wahrscheinlich eine befriedigende Konzentration auszuführen. Die Fraktionierung würde dann etwa so erfolgen, daß diese beiden Niederschläge p und q wieder in Säure gelöst würden, die Fällung mit jeder einzelnen Lösung wiederholt würde. Man erhielt aus p p_1 und p_2, aus q q_1 und q_2, p_2 wurde dann mit q_1 vereinigt und festgehalten. In der Praxis würde das mit den hier zur Verfügung stehenden Mengen natürlich kaum mehr als einmal zu wiederholen sein, man kann aber nach demselben Prinzip allmählich alle aus anderen Mengen noch erhaltenen Proben einfügen und auch die Mengen q zusammengeben und nur p weiter trennen, das ja immer in viel größerer Menge vorhanden ist.

Eine letzte Methode, die aber noch nicht elektrometrisch verfolgt wurde, ist die fraktionierte Fällung der sauren eisenhaltigen Radiothorlösung mit Ammoniak. Noch bevor neutrale Reaktion eingetreten ist, fällt ein Teil der Substanz in farblosen Flocken aus, während das Eisen noch zum größten Teile in Lösung bleibt. Die zuerst, also noch in saurer Lösung ausfallenden Flocken sind aller Wahrscheinlichkeit nach stärker aktiv und eine systematische Fraktionsmethode könnte ganz analog der mit Ammoncarbonat gegebenen erfolgen. Wahrscheinlich wäre diese Methode noch vorzuziehen, denn es ist immer zweckmäßig, den radioaktiven Bestandteil in den Niederschlag zu bekommen und den inaktiven in die Lösung, da ersterer sowieso durch alles mitgerissen wird, auch wenn andere Gruppenreagentien verwandt werden. Als

Illustration möchte ich hierzu eine begonnene Extraktion geringer Mengen von Radiothorium aus einer großen Menge Bleichlorid anführen. Wie ich am Eingang der Arbeit erwähnte, fand sich etwas Aktivität in einem Bleichlorid, das bei der Darstellung des Baryum-Radiumsulfats erhalten worden war. Die Aktivität zeigte Thorium- und Radiumemanation, bestand also aus Thorium und Radium, vielleicht auch etwas Polonium. Ein beträchtlicher Teil des Bleichlorids, vielleicht 30 g, wurde in viel heißem Wasser gelöst. In die ganz schwache Säurelösung wurden wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser gegeben und der ganz geringe Niederschlag von der heißen Lösung abfiltriert. Das getrocknete Filter zeigte am Elektroskop einen Abfall von knapp einer Sekunde über die Teilstriche. Das heiße klare Filtrat wurde nochmals mit wenig Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Der Abfall erfolgte nun in 2 Sek. Zum dritten Male wurde dasselbe gemacht; Abfall in 10 Sek. Da die gefällten Mengen jedesmal ungefähr dieselben waren, so erkennt man hieraus deutlich, wie die aktive Substanz mitgerissen wird, auch wenn sie nur in geringer Menge anwesend ist. Konstanz der Aktivität und Anwesenheit von β-Strahlen zeigten, daß nicht etwa nur induzierte Aktivität oder Polonium ausgefallen war. Auch Giesel fand bei seinen Untersuchungen über sein Emanium häufig, daß seine Substanzen an anderen Stellen mit niedergerissen wurden (vergl. z. B. Ber. **37**, 1697; dieses Jahrbuch **1**, 354, 1904).

Sollte die Aufgabe zu lösen sein, ganz minimale Mengen von Radium und Radiothorium ohne namhaften Verlust voneinander zu trennen, so müßte man wohl die Substanz erst mit einigen Gramm eines inaktiven Körpers, vielleicht Baryumbromid verdünnen, bevor zur Trennung geschritten werden könnte.

Was die Stärke des bis jetzt erhaltenen Radiothoriums anbelangt, so habe ich als stärkstes Produkt 10,9 mg einer bräunlichen Substanz auf einem Filter, die über 500000 mal so viel Emanation gibt als Thorium und 2,7 mg eines reineren flockigen Produkts von der Stärke über 100000. Zur Messung mußte noch einmal gewöhnliches Thorium herangezogen werden, da während der Zwischenzeit das Elektrometer an einen anderen Platz hatte transportiert werden müssen und die Distanz der Skala vom Elektrometerspiegel eine andere geworden war. Ich maß die Emanation von drei verschiedenen Thoriumpräparaten.

1. Reines Thoriumnitrat der Firma Baird u. Tatlock, London;
2. Reines Thoriumnitrat von Knöfler u. Co., Berlin;
3. Extra gereinigtes Thoriumnitrat von Knöfler u. Co.

Die beiden letzteren waren mir gütigst von der Firma übersandt worden.

Verwandt wurden je 10 g in wässriger Lösung, die Messung geschah nach der früher angegebenen Methode. Verschiedene Konzentrationen der Lösung machten keine nennenswerten Unterschiede. Die angeführten Zahlen geben immer das Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Zahlen.

1. Thorium Baird u. Tatlock,	Abfall	100	Teile	in	16,5	Sek.
2. Thorium Knöfler u. Co. I	„	100	„	„	13,5	„
3. „ „ „ „ II extra gerein.	„	100	„	„	10,5	„

3. ist also bei weitem stärker als 1. und nicht durch geringeren Wassergehalt allein zu erklären. Da auch 1. und 2. einen großen Reinheitsgrad zu besitzen scheinen, so muß ich mich mit der Feststellung des Resultats ohne Erklärung begnügen.

Ich legte 3. dem Vergleich zugrunde.

Die 10,9 mg und 2,7 mg stammen aus derselben Lösung, stellen wahrscheinlich dieselbe Art der Verbindung dar, so daß man sie wohl, ohne große Fehler zu begehen, auch im festen Zustande miteinander vergleichen kann.

Die Emanation der 2,7 mg auf Filter in dünnes Papier gewickelt bewirkte einen Abfall von 100 Skalenteilen:

	am 29. VII.	in	1,5	Sek.
in verd. HCl gelöst	29. VII.	„	0,23	„
„ „ „ „	1. VIII.	„	0,15	„

Die Emanation der 10,9 mg auf Filter ebenfalls in dünnes Papier eingewickelt gab folgende Zahlen:

am 29. VII.	0,15	Sek.
„ 1. VIII.	0,09	„

Diese Zahlen sind auf dieselbe Einheit bezogen. Die Messung geschah natürlich anders. Erstens wurden mehr als 100 Skalenteile abgelesen und zweitens wurde erst 3 Min., nachdem das Einblasen unterbrochen war, die erste Messung notiert und dann durch $2 \cdot 2 \cdot 2$ dividiert. Man erhält so immer die unteren Grenzen der Stärke; denn eigentlich müßte man noch durch eine größere Zahl dividieren, da ja die Thoriumemanation sich nicht genau in einer Minute, sondern in einer kürzeren Zeit zur Hälfte zersetzt. Etwaige Irrtümer

der Methode, die eine zu große Stärke der Aktivität ergeben könnten, werden dadurch mindestens kompensiert. Daß der Sättigungsstrom mit 400 Volt nicht erreicht wird, gibt sich an der anfänglich scheinbar etwas langsamer verlaufenden Zersetzung der Emanation zu erkennen.

Warum man nicht durch Verdünnen und Prüfung eines Bruchteils der starken Substanz etwaige Fehler vermied, wurde schon früher angegeben.

Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich nun, daß die Emanationsabgabe der gelösten Substanz etwa das 6,5 fache der festen ausmacht. Unter der Voraussetzung gleicher Bedingungen muß ich also auch die gemessene Aktivität der 10,9 mg mit 6,5 multiplizieren um einen Vergleich mit der Thoriumlösung zu erhalten.

Die Emanationskraft der 2,7 mg ist also:

$$\frac{10{,}5 \cdot 10}{0{,}0027 \cdot 0{,}15} = \text{rund } 260000,$$

die Emanationskraft der 10,9 mg:

$$\frac{10{,}5 \cdot 10 \cdot 6{,}5}{0{,}0109 \cdot 0{,}09} = \text{rund } 690000.$$

Die Zahlen können aus den früher angegebenen Gründen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, aber ich habe mich bemüht, die untere Grenze der Emanationskraft zu bestimmen und glaube keine Punkte übersehen zu haben, die einen gröberen Irrtum nach oben verursachen könnten. Immerhin wären exaktere Messungen mit Berücksichtigung aller Faktoren am Platze gewesen, konnten aber schon aus Zeitmangel nicht mehr geschehen.

Bei einer oberflächlichen Messung eines meiner besten Präparate, das mehrere hunderttausend Mal mehr Emanation als Thorium zeigte, fand ich eine Stärke der β-Strahlen verglichen mit denen des Radiums, etwa wie 1 : 33, so daß die β-Strahlung noch nicht $^1/_{30}$ der des Radiums ausmacht. Übrigens kann man ja die β-Strahlen durch Glühen des Präparats bedeutend vermehren und dadurch eine ziemlich beträchtliche „Verstärkung“ des Radiothoriums erzielen. Genaueres weiter unten. Beim Aktinium verschiebt sich dies Verhältnis noch mehr, denn dies hat noch mehr α-Strahlen als das Thorium, wenn die Mengen der β-Strahlen gleichgesetzt werden.

Die zwei erwähnten Präparate stellten bei weitem die Hauptmenge des ganzen mir zur Verfügung stehenden Radiothoriums vor; geringe Mengen sind noch in mancherlei Präparaten verstreut und ich strebe

möglichst alles auszuziehen. Ich glaube aber nicht, daß ich die Konzentration noch viel weiter treiben kann, wenn sich nicht eine weitere Quelle für die Darstellung erschließen sollte.

Ein Nachlassen der Aktivität des Radiothoriums wurde bis jetzt nicht beobachtet. Ein länger als sechs Monate aufbewahrtes, noch zu anderen Zwecken verwandtes Uhrglas mit etwas Substanz zeigt noch dieselben Wirkungen im Elektroskop als zu Beginn, minimale Veränderungen könnten unter den angegebenen Bedingungen allerdings übersehen werden. Liegt in dem Radiothor tatsächlich der radioaktive Bestandteil des Thors vor, so ist die „praktische Konstanz“ sowieso nach den Berechnungen Rutherfords über die Lebensdauer des Thoriums bekannt.

Ich wende mich nun zur Besprechung der Eigenschaften des Radiothoriums und habe da natürlich in erster Linie die radioaktiven zu berücksichtigen. Ein genauer Vergleich mit denen des Thoriums wurde angestellt und das Resultat der Untersuchung war die Übereinstimmung aller untersuchten Eigenschaften, natürlich mit den Unterschieden, die eine so gewaltige Differenz der Konzentrationen des Thoriums und der stärksten Präparate des Radiothoriums bedingt. Die Zusammenfassung der Ergebnisse war dann die Wahl des Namens.

Im folgenden ist besprochen: 1. Thorium X, 2. Emanation, 3. induzierte Aktivität. Am Schlusse folgen einige Bemerkungen über die chemische Natur des Radiothoriums.

1. Thorium X. Während schon recht frühzeitig die Anwesenheit von Thorium X bei mancherlei Filtraten usw. qualitativ konstatiert werden konnte, so gestaltete sich die Prüfung des quantitativen Verlaufs des Abfalls anfangs etwas kompliziert. Die allgemeine Methode ist bekanntlich die, daß man das Thorium mit Ammoniak fällt. Das in Ammoniak lösliche Thorium X findet sich größtenteils im Filtrat; ein Teil wird mitgerissen vom Niederschlag und kann durch weiteres wiederholtes Ausfällen, wobei man natürlich möglichst ohne Zeitverlust zu arbeiten hat, für kurze Zeit ungefähr quantitativ von Mutterthorium getrennt werden. Bei Anwendung der Methode auf meine Radiothorpräparate ergibt sich die Schwierigkeit, daß meist auch Spuren des Radiothoriums, dessen Aktivität ja nicht abfällt, im Filtrat sich finden, außerdem alles Radium, das etwa noch in dem Radiothorpräparat sich vorfand. Der Abfall des Thoriums X ist daher kein unbegrenzter, nach einiger Zeit bleibt eine konstante Restaktivität, und da diese selbst auch nicht von Anfang an eine konstante Zahl war, so ist es schwer,

den richtigen Verlauf der Abfallskurve zu bestimmen. Wir halfen uns dann aber folgendermaßen. Auch die letzten Spuren Radium wurden aus einem Präparate durch wiederholtes Umfällen mittels Ammoniaks getrennt. Nachdem sich das Präparat dann neu erholt hatte, es war auch an sich nur ziemlich schwach aktiv, wurde die Fällung wiederholt. Im Filtrat wurden die Ammonsalze fortgeglüht und der Abfall bestimmt. Da nur ein schwaches Radiothorprodukt verwandt worden war, so war auch kaum eine bleibende Aktivität mit dem Thorium X vermengt und die Zahlen ergaben ein befriedigendes Resultat. Es ergab sich für die Zerfallskonstante λ' 0,066. Das Produkt zersetzt sich also auf den halben Wert in 4,6 Tagen. Eine weitere exakte Messungsreihe ist noch im Gange.

Daß auch beim Fällen der Radiothorlösungen mit kaltem Ammoncarbonat eine teilweise Trennung des Radiothors vom Thorium X eintritt, wurde schon erwähnt.

2. Emanation. Viel früher als die Messungen für Thorium X ausgeführt wurden, waren schon zahlreiche Messungen über die Emanation angestellt worden, und es wurde während des ganzen Verlaufs der Arbeit immer von Zeit zu Zeit einmal wieder eine an einem beliebigen Präparat vorgenommen. Anfangs mußte man mit der Wahrscheinlichkeit rechnen, daß neben der Thorium- nicht nur Radiumemanation gefunden werden würde, sondern auch die des Aktiniums. Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Emanationen des Aktiniums bezw. Emaniums unter denselben Bedingungen gemessen [1]) und auch im übrigen ihre Eigenschaften mit denen der Thoremanation verglichen. Trotz der großen äußeren Übereinstimmung wurde nicht einmal ein Anzeichen von Aktiniumemanation in den Radiothorpräparaten entdeckt. Um auch sonst die Einheitlichkeit der als Thoriumemanation erkannten Emanation zu beweisen, was schon durch die gut stimmenden Exponentialreihen des Abfalls im Meßgefäß erkannt war, wurde die Emanation der verschiedenen Präparate vor dem Einleiten in die Meßröhre durch Glasschlangen, die in flüssiger Luft sich befanden, durchgeleitet. Je nachdem sehr schnell oder langsamer durchgeleitet wurde, erhielt man geringere oder vollständigere Kondensation. Das nicht kondensierte Gas gab bei der Messung dieselben Zahlen, die auch sonst erhalten worden waren. Ein Gemisch verschiedener Emanationen hätte durch das Passieren der flüssigen Luft sicherlich Verschiebungen im Abfall erlitten.

Das einzige, was meist in geringer Menge da war, war Radium-

1) Siehe Hahn und Sackur.

emanation. Diese konnte durch Ausblasen leicht beseitigt werden. Häufig wurden auch trockene Präparate zu den Messungen verwandt und die gaben von den Spuren darin enthaltenen Radiums keine Emanation ab. Sollte die Menge vorhandenen Radiums annäherungsweise bestimmt werden, so wurde, ohne die Radiumemanation auszublasen, das Gemisch beider Emanationen im Meßgefäß gemessen. Die des Thoriums ist nach kurzer Zeit verschwunden, man erkennt dies an der Konstanz der Geschwindigkeit des Elektrometerausschlags. Das übrigbleibende ist Radiumemanation neben der induzierten Aktivität, die auch nach dem Ausblasen der Radiumemanation zurückbleibt. Wegen des komplexen Zerfalls, besonders der induzierten Radiumaktivitäten, läßt sich bei größeren Mengen anwesenden Radiums die Zerfallskonstante der induzierten Thoraktivität nicht leicht bestimmen. Sollte das geschehen, so wurde, wie erwähnt, die Radiumemanation vorher weggeblasen. Die beiden stärksten beschriebenen Radiothorpräparate enthalten übrigens keine oder nur minimale Spuren von Radium, die, wenn überhaupt vorhanden, an der oben angegebenen Stärke der Radioaktivität beteiligt sind.

Es ergaben sich für eine ganze Reihe von gut dem Exponentialgesetz folgenden Messungen die folgenden Zahlen für die Zerfallskonstante und die dementsprechende halbe Lebensdauer.

Die Berechnung von λ' erfolgte hier wie überall aus der Grundgleichung der monomolekularen Reaktion

$$i = i_0 \cdot e^{-\lambda t}.$$

λ' ist der Bequemlichkeit halber in dekadischen Logarithmen angegeben.

Dekadisches λ' für Minuten	Halbe Lebensdauer in Sekunden
0,00334	54,2 Sek.
0,00347	52,1 "
0,00337	53,6 "
0,00342	52,8 "
0,00345	52,4 "
0,00334	54,1 "
0,00338	53,5 "
0,00337	53,7 "
Mittel 0,00339	Mittel 53,3 Sek.

hieraus absolutes (für nat. Log.) $\lambda = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$.

Man sieht, die Zahlen stimmen befriedigend miteinander überein, der gefundene Wert liegt in der Mitte zwischen den von Le Rossignol und Gimingham[1]) zu 51,2 und von Bronson[2]) zu 54 gefundenen Zahlen. Es sei nicht verhehlt, daß einige Male auch etwas stärkere Abweichungen vom Mittel gefunden wurden, dann waren aber auch meist die Abfallszahlen der Emanation selbst sehr schwankend, das Resultat daher weniger zuverlässig.

Die außerordentlich große Emanationskraft meiner stärksten Radiothorpräparate bedingt nun eine ganze Reihe von Erscheinungen, die bis jetzt nur mit der Aktiniumemanation zu beobachten waren. Die Haupteigenschaft ist das Sichtbarwerden der Emanation auf dem Zinksulfidschirm, genauer ausgedrückt das Sichtbarwerden der von der Emanation während ihres Zerfalls ausgesandten α-Strahlen, die durch ihr Aufprallen auf die Zinksulfidkriställchen diese aufleuchten lassen. — Wird die in Papier eingewickelte Substanz auf den Schirm gelegt, so sieht man mit ausgeruhtem Auge das Hin- und Herbewegen der Emanation, die leicht durch die feinen Poren des Papiers durchdringt, mit größter Deutlichkeit. Da die Thoremanation sich nicht so schnell zersetzt als die des Aktiniums, so kann man die Gasnatur auch sehr schön in der folgenden Weise beobachten. Man läßt die Emanation in einem Gläschen, das die 10,9 mg meiner stärksten Substanz enthält, sich ansammeln, wozu natürlich ein paar Minuten genügen. Dann öffnet man das Gläschen über einem Zinksulfidschirm, der hell aufleuchtet; zu gleicher Zeit bläst man die Emanation langsam über den Tisch fort nach einem zweiten Zinksulfidschirm. Der erste Schirm wird dunkel, der zweite leuchtet dann — allerdings schwächer — auf, während die Emanation über ihn weggeht. Da nur 10 mg Substanz zur Verfügung stehen zu diesem Versuch, so bedarf es eines ausgeruhten Auges, um die Erscheinung deutlich zu sehen. Mehr Substanz würde den Eindruck natürlich noch glänzender machen. Eine Beobachtung möchte ich hier mitteilen, die mir nicht verständlich ist. Es ist die Tatsache, daß die Emanation des Thoriums und noch deutlicher, die des Aktiniums, in die Höhe gehen und sich nicht oder kaum zu Boden senken. Man kann dies sehr deutlich sehen, wenn man das stark emanierende Präparat, z. B. Aktinium, an das untere Ende eines senkrecht stehenden Schirmes bringt. Man sieht dann den Schirm entlang die Emanation wie Rauch in die Höhe gehen.

1) Phil. Mag. 8, 107.
2) Silliman Am. J. Science, 19, 185.

Bringt man dagegen das Präparat an die obere Kante des Schirmes, so bleibt der Schirm dunkel, weil oben die Emanation nicht herunterkommt. Das Präparat wurde nicht etwa in der Hand gehalten, Wärme der Hand kann also keinesfalls eine Luftströmung nach oben bewirken. Das Präparat selbst zeigte keine beobachtbare höhere Temperatur als die umgebende Luft, wenigstens nicht bis zu $^1/_{10}{}^0$.

Da allgemein die radioaktiven Gase für sehr schwere Gase gehalten werden — das Atomgewicht der Thoriumemanation wurde bereits zu etwa 100 geschätzt — so kann ich die Erscheinung nicht recht verstehen und muß mich mit der Erwähnung der Tatsache begnügen.

Die deutlich sichtbare Emanation zeigten nur die stark konzentrierten Präparate des Radiothoriums, früher konnten sie wohl zum Teil wegen der viel stärkeren direkten α-Strahlung nicht an festen Präparaten beobachtet werden, wohl aber schon ziemlich frühzeitig beim Durchblasen von Luft durch die Lösung auf den Schirm. Aber auch nicht alle starken, festen Präparate zeigen die sich bewegende Emanation. Es wurde zuerst von Rutherford erkannt und genauer untersucht, welch große Unterschiede in der Emanationsabgabe fester Thorverbindungen auftreten. Ich konnte dies schon durch die äußeren Wirkungen auf den Schirm deutlich bestätigen. Wird ein starkes Radiothorpräparat, das die Emanation auf dem Schirm erkennen läßt, stark geglüht, so verliert es bekanntlich zum größten Teil seine Fähigkeit, die Emanation abzugeben. Das Resultat ist, daß man nun die Emanation nicht mehr auf dem Schirm sich bewegen sieht, wohl aber eine bedeutend stärkere, direkte Lichtwirkung, besonders auf dem Baryumplatinschirm beobachtet. Der Grund ist einfach. Die Emanation kann nicht entweichen, der ganze Zerfall geschieht innerhalb des Präparats, wodurch eine starke, induzierte Aktivität erreicht wird. Dieses sendet neben α-Strahlen auch viel β-Strahlen aus, der Baryumcyanürschirm und der Zinksulfidschirm, besonders ersterer, leuchten stärker als vor dem Glühen. Deutlich kann man diese Vermehrung der β-Strahlung auch messend mit dem Elektroskop erkennen. Früher glaubte ich, die geglühten Präparate seien im Gegensatz zu den nicht geglühten selbstleuchtend, eben durch den Überschuß der β-Strahlen. Dies konnte ich aber nach neueren Beobachtungen nicht bestätigen Wahrscheinlich war unter den früheren Präparaten etwas Radium, das dann diese Wirkung hervorbrachte.

Da durch flüssige Luft die Emanation des Thoriums leicht kondensiert wird, so muß das beim Glühen beobachtete Stärkerwerden

der Aktivität vorübergehend auch durch Abkühlung mittels flüssiger Luft zu erreichen sein. Das ist auch der Fall.

Ein sehr starkes Präparat, das auch noch beträchtliche Mengen Thorium *X* im Überschuß enthielt, zeigte am 28. Juni einen Abfall an dem Elektroskop in 15,2 Sek. Es wurde dann über Nacht ein kleines Gläschen in flüssige Luft getaucht.

Am nächsten Tage zeigte dasselbe Präparat, obgleich sich etwas Thorium *X* zersetzt hatte, denselben Abfall in 13 Sek., war also nicht unbeträchtlich stärker als am Tage vorher. Dann wurde es sich selbst überlassen bis zum nächsten Tage, so daß die überschüssige induzierte Aktivität und ein weiterer Teil des Thorium *X* Zeit hatten sich zu zersetzen. Der Abfall erfolgte dann in 24 Sek.

28: 15,2, 29: 13, 30: 24.

Die drei zusammengestellten Zahlen geben also ein sehr schönes Bild von den Verhältnissen.

Da die β-Strahlen eine sehr starke photographische Wirkung haben, so kann man die Vermehrung auch deutlich an der photographischen Platte erkennen. Ein einen Tag in flüssiger Luft gekühltes nicht vorher geglühtes Radiothorpräparat gibt einen stärkeren Effekt kurz nach dem Kühlen als vorher.

Noch eine andere, sehr auffallende Erscheinung läßt sich durch flüssige Luft zeigen; das ist die Erhöhung der Fluoreszenz des Glases. Gläschen, die die stärkst aktiven Radiothorpräparate enthalten, zeigen dem gut ausgeruhten Auge ein mehr oder weniger deutliches Fluoreszieren, immer aber sehr schwach. Nun wird das geschlossene Gläschen und die Substanz in flüssige Luft gebracht und einige Zeit darin gelassen. Beim Herausnehmen im Dunkelzimmer sieht man dann ein sehr glänzendes Fluoreszenzlicht des Glases in der Umgebung des Präparats. Nach wenigen Augenblicken verschwindet dies wieder, kommt aber nach dem Wiedereintauchen in die flüssige Luft sehr schnell wieder. Zuerst wurde vermutet, das Licht käme vielleicht von der kondensierten Emanation selbst oder ihrer Einwirkung auf das Glas her. Dies ist nicht der Fall. Bringt man die in Papier eingehüllte Substanz in ein langes zugeschmolzenes Röhrchen und zwar in dessen oberen Teil und kühlt den unteren Teil mit flüssiger Luft, so geht natürlich das radioaktive Gas nach unten und, wenn die Leuchtwirkung von ihm herrührt, so muß der untere Teil des Gläschens dann leuchten. Er leuchtet gar nicht, sondern nur der obere nicht direkt gekühlte Teil zeigt etwas vermehrten Glanz.

Das Präparat selbst wird durch flüssige Luft übrigens auch nicht selbstleuchtend, sondern nur das Papier, in dem es sich befindet, phosphoresziert schwach. Überhaupt hängt das Selbstleuchten einer Substanz nicht direkt von der Menge der β-Strahlen ab. Reinstes Radium soll nicht so starke Lichtwirkung zeigen, als solches, das noch mit Baryum verdünnt ist. Ich habe selbstleuchtende Radiumpräparate aus meinen Fraktionsreihen erhalten, die viel weniger stark sind, auch an β-Strahlen, als die stärksten geglühten Radiothoriumprodukte, die gar kein Selbstleuchten zeigen.

3. Induzierte Aktivität. Eigenschaften und Verhalten der induzierten Aktivität wurden naturgemäß schon bei Besprechung der Emanation gestreift. Es fehlte aber vor allem noch die Bestimmung ihrer Zerfallskonstante. Hier stieß man am Anfang auf unvermutete Schwierigkeiten. Es wurde eine ganze Anzahl von Messungen ausgeführt und meist fand sich mehr als $11\frac{1}{2}$ Stunden für die halbe Lebensdauer, manchmal eine viel höhere Zahl. Ich habe dies auch in meiner vorläufigen Mitteilung noch mitgeteilt und die Vermutung ausgesprochen, daß dies von einem anderen radioaktiven Element mit längerer induzierter Aktivität herrühren könne. Aber schon die verschiedenen Messungen der Emanation, die immer einheitliche Zahlen gab, ließ dies nicht recht wahrscheinlich erscheinen. Der einfache Grund der ganzen Unregelmäßigkeiten wurde schließlich in einer Aktivität der benutzten Uhrgläser gefunden. Die Messungen erfolgten nämlich so, daß die induzierte Aktivität, die nach einer der gleich zu besprechenden Methoden gesammelt worden war, in verd. HCl-Lösung auf Uhrschälchen zur Trockne eingedampft wurden. Die verwandten Uhrgläser waren durch Abspülen mit Säuren und meist auch durch Reiben mit Sand vorher gereinigt worden. Es zeigte sich nun, daß diese Reinigungsmethode oft nicht genügte. Häufig fanden sich noch größere oder geringere Restaktivitäten und die waren bei den früheren Messungen übersehen worden. Daher blieb denn nach dem Zerfall der induzierten Thoraktivität diese konstante Aktivität bestehen und gab dann die Veranlassung zu der irrtümlichen Vermutung eines anderen radioaktiven Elements in minimaler Menge. Nachdem dieser Grund erkannt war, wurde jedes Uhrglas vor der Benutzung genau auf Aktivität geprüft, die dann am Ende der Messung von den gefundenen Zahlen abgezogen wurde. Für genaue Messungen geringer Aktivitäten wurden jedesmal neue Uhrschalen kurz vorher angeschafft. Die seitdem gefundenen Zahlen sind durchaus befriedigend. Die folgenden Werte für λ geben auch innerhalb der einzelnen Zahlenreihen sehr gut übereinstimmende Zahlen.

Dekadisches λ', wenn für Stunden berechnet	Halber Zerfall der induz. Aktivität in
0,0281	10,7 Stunden
0,0287	10,5 „
0,0284	10,6 „
0,0283	10,6 „
Mittel 0,0284	10,6 Stunden

Daraus ergibt sich $\lambda = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$.

Die früher wiederholt von anderer Seite und auch während dieser Arbeit gefundenen anormalen Zerfallszeiten, z. B. nach dem Elektrolysieren von Thorium- und Radiothoriumlösungen, haben mittlerweile von zwei unabhängigen Seiten volle Aufklärung gefunden durch die Trennung der induzierten Thoraktivität in Thorium *A* und Thorium *B*.[1])

Der experimentelle Befund ist derselbe bei beiden Forschern, die Interpretation verschieden. Ohne dieselbe zu diskutieren, behalte ich bei der am Schluß angegebenen Tabelle die historische Einteilung bei.

Dasselbe Resultat war vorher schon durch Rutherford aus dem anfänglichen Ansteigen der induzierten Thoraktivität geschlossen worden. Die von mir angeführten Messungen wurden immer erst begonnen, wenn das Ansteigen sein Ende erreicht und der Abfall begonnen hatte.

Zum Ansammeln der induzierten Aktivität benutzte ich drei verschiedene Methoden. Die erste ist die übliche. Thoriumemanation wird durch die auf ein bestimmtes Potential geladene Meßröhre geleitet. Die induzierte Aktivität konzentriert sich dabei auf dem negativ geladenen inneren Messingstab.

Nach Unterbrechung des Durchleitens der Emanation wird verschlossen und der Abfall innerhalb der Röhre mit Hilfe des Elektrometers bestimmt.

Ein zweiter Weg zur Ansammlung der induzierten Aktivität ist der folgende. Man leitet die Emanation durch eine mit flüssiger Luft gekühlte U-Röhre oder Glasspirale. Bei weitem der größte Teil der Emanation wird verdichtet und alle induzierte Aktivität sammelt sich an den kalten Glaswänden. Nach etwa einer Stunde — es kommt natürlich auf die Stärke des Präparats an — unterbricht man den Versuch, spült die induzierte Aktivität mit etwas verdünnter Salzsäure auf ein Uhrschälchen und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man kann auf diese Weise sehr starke Aktivitäten bekommen

1) J. M. W. Slater; von Lerch.

und kann dann die Messung beliebig mit dem Elektrometer oder Elektroskop ausführen.

Die meisten Messungen bezüglich der induzierten Aktivität habe ich nach dieser Methode ausgeführt.

Eine dritte, sehr einfache Methode ist die, daß man irgend einen Gegenstand in die Nähe der stark emanierenden trockenen Radiothorpräparate bringt; dieser wird induziert aktiv und sein Abfall läßt sich messen. Ich machte das zweckmäßiger Weise so, daß ich irgend ein starkes Radiothorpräparat auf seinem Filter im Trichter mit einem Uhrglas bedeckte; die Innenseite des Uhrglases nach dem Präparat zugewandt. Nach 6—12 Stunden nimmt man das Uhrglas weg und bestimmt den Abfall der Aktivität. Auch im Dunkelzimmer kann man die starke induzierte Aktivität der Radiothorpräparate auf anderen Gegenständen sehr schön sehen. Ein nach obiger Art behandeltes Uhrglas gibt ein glänzendes Licht auf dem Zinksulfidschirm und auch auf dem Platinschirm. Besonders stark ist die Wirkung natürlich in unmittelbarer Nähe. Bringt man z. B. Papier in ein verschlossenes Gläschen mit eingewickeltem Radiumthor, so hat man die starken Leuchtwirkungen des induzierten Papiers schon nach sehr kurzer Zeit. Die Verhältnisse liegen auch hier ganz ähnlich wie bei den Aktinium- bezw. Emaniumpräparaten, natürlich mit dem Unterschiede der längeren Lebensdauer der Thorinduktion. Die so schöne Erscheinung des Scintillierens unter dem Einfluß der α-Strahlen ist mit Emanation wie mit induzierter Aktivität gleich deutlich zu sehen.

Ich wende mich nun noch kurz zu den chemischen Eigenschaften des Radiothoriums, soweit ich diese bis jetzt überhaupt feststellen konnte.

Aus dem Verhalten gegen Ammoniak folgt die Zugehörigkeit zu der Ammoniakgruppe. Zur Kontrolle der spezielleren Reaktionen wurde eine ganz schwache Probe einer Radiothoriumlösung verwandt, die vorher zweimal mit Schwefelsäure behandelt war, um jede Spur von Radium zu entfernen. Die Prüfung im Elektrometer ließ auch keine Spur von Radiumemanation, allerdings auch nur sehr schwache Thoremanation erkennen. Für den vorliegenden Zweck war aber eine starke Aktivität nicht am Platze, da starke Radiothorlösungen durch Reagenzien niemals quantitative Trennung erfuhren, wie ich verschiedentlich erwähnte. Die ganz schwache Radiothorlösung wurde nun mit einem Tropfen Aluminiumsulfat und einem Tropfen Eisenchlorid versetzt. Dann wurde das Eisen mit Natronlauge im Überschuß gefällt. Die Aluminiumlösung zeigte nach dem Eindampfen und Trocknen keine Aktivität. Das Radiothor war im Niederschlag. Dieser wurde nun in wenig Salzsäure

gelöst und die schwach salzsaure Lösung mit einem Tropfen Chlorcalcium versetzt, dann Ammoniumoxalat im Überschuß zugesetzt und heiß filtriert. Der Niederschlag zeigte eine Aktivität 1. Das Filtrat wurde eingedampft, schwach geglüht und dann geprüft. Die Aktivität war 3. Der größere Teil des Radiothors war also im überschüssigen Ammonoxalat gelöst, das Radiothor scheint demnach in diesen Punkten den Reaktionen des Thoriums zu folgen, was ja auch aus der noch nie erfolgten chemischen Trennung des Radiothoriums vom Thorium zu vermuten ist. Auch die früher angegebene Konzentrationsmethode mittels überschüssigen kalten Ammoncarbonats beruht auf der Anwendung einer Thoriumreaktion. Trotzdem bin ich über die spezielleren Reaktionen nicht der Ansicht, daß sie ganz denen des Thoriums folgen. Experimentell kann ich aber nichts darüber sagen. Während des ganzen Verlaufs der Arbeit habe ich neben den nicht sichtbaren Mengen Radiothoriums mehr oder weniger beträchtliche Mengen von an sich inaktiven farblosen Flocken erhalten. Auch sie folgen den Reaktionen der seltenen Erden; trotzdem bin ich über sie noch ganz im Dunkeln. Thorium selbst sind sie nicht, sie lösen sich nicht in überschüssigem kalten Ammoncarbonat, auch nicht in warmem Ammonoxalat. Ob sie in irgend einer Beziehung zum Radiothorium stehen, kann ich nicht sagen. Ihre nicht sehr große Menge und vielleicht ihre komplexe Natur machen eine Untersuchung sehr schwer. Einmal glaubte ich eine schöne Trennung mittels Wasserstoffsuperoxyd in schwach saurer und dann alkalischer Lösung erhalten zu haben. In der sauren Lösung kam ein „zirkoniumartiger“ Teil heraus, dann wurde nach dem Vertreiben des Wasserstoffsuperoxyds das Eisen mit Ammoniak gefällt — zum Teil war es schon bei der ersten Reaktion ausgefallen — und schließlich wurde ein weiterer farbloser Flockenniederschlag mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erreicht. Die Trennung war aber illusorisch; der letzte Niederschlag war Kieselsäure, entstanden durch Umsetzung von Kieselfluorwasserstoff mit dem Ammoniak, wobei ersterer aus dem „reinen“ Wasserstoffsuperoxyd stammte.

Vielleicht kann ich später einmal etwas genaueres über den flockigen Körper sowohl als auch über die schon früher erwähnten Schwefelwasserstoffniederschläge aussagen.

Ich habe mir die Diskussion des Namens Radiothorium bis jetzt aufgespart, da ich erst über seine Eigenschaften berichten wollte. Aus diesen erkennt man, daß die untersuchten radioaktiven Qualitäten bis ins einzelne allen denen des Thoriums gleichen. Die große Quantität

Radiothorium stammt aus einer großen Menge des von allen Thormineralien bei weitem am meisten Thorium enthaltenden Thorianits mit 77 Proz. Thoriumoxyd. Ein analoges Vorkommen findet sich in den Rückständen der Glühstrumpffabrikation, aus denen kürzlich Giesel eine Thoriumaktivität der Stärke 10 herausgearbeitet hat, ohne daß er die Anwesenheit von „chemischem Thorium" feststellen konnte.[1])

Dieser Aktivität des Thoriums ohne Thorium stehen nun Berichte über Thorium ohne Aktivität zur Seite. Den ersten Mitteilungen K. A. Hofmanns hierüber sind seitdem mehrere von anderer Seite gefolgt. Ein voller Beweis, daß Radiothorium den radioaktiven Bestandteil des an sich inaktiven Thoriums ausmacht, ist allerdings erst mit der Darstellung des Radiothors aus Thorium, also mit der Konzentration der Aktivität erbracht. Und hierfür scheinen jetzt Versuche, die im Londoner University College gemacht werden, zu sprechen. Allerdings kann man nicht verlangen, gleich eine quantitative Trennung zu erreichen. Die ist beim Uran und Radium leicht wegen der Verschiedenartigkeit der Gruppen; beim Thorium und Radiothorium sehr schwer wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit bei einem Konzentrationsunterschied von etwa 1000000:1.

Wäre das Radiothorium aber ganz unabhängig vom Thorium, so wäre sein stets gleichmäßiges Vorkommen in etwa allen bekannten Thoriummineralien nicht recht einzusehen. Daher ist sehr wohl auf eine genetische Beziehung zwischen den beiden Elementen Bedacht zu nehmen. Das Thorium X wäre dann nicht das erste Zerfallsprodukt des Thoriums, sondern das erste Zerfallsprodukt wäre das Radiothorium. Dieses nähme dann vielleicht in der Thoriumreihe dieselbe Stellung ein, wie das Radium in der Uranreihe. Dabei ist der Unterschied, daß das primäre Uran radioaktiv ist, das Thorium aber nicht, nicht von prinzipieller Bedeutung, denn es sind ja auch andere „strahlenlose" Produkte bekannt, die der Rutherfordschen Zerfallstheorie unterworfen sind, wie Radium B, Thorium A.[2])

Die wahrscheinlich ziemlich große chemische Übereinstimmung des Thoriums und Radiothoriums gegenüber der Verschiedenheit von

---

1) Chem. Ber. 38, 2334.

2) Anmerkung: Nach neueren Untersuchungen Rutherfords über die Eigenschaften der α-Strahlen ist vielleicht mit der Möglichkeit zu rechnen, daß auch diese sog. „strahlenlosen" Umwandlungen keine solchen im eigentlichen Sinne sind, sondern auch α-Strahlen aussenden, deren Geschwindigkeit aber zu gering ist, um die Luft zu ionisieren.

Uran und Radium ist nicht zu verkennen, bildet aber auch keinen direkten Grund gegen die Hypothese.

Die Zerfallsreihe des Thoriums würde dann also folgende sein:

	Durchschnittliche Lebensdauer des Atoms
Thorium . . .	—
Radiothorium . .	etwa 109 Jahre,
Thorium *X* . .	5 Tage 19 Stunden,
Emanation . . .	77,5 Sek.,
Thorium *A* . .	80 Sek.,
Thorium *B* . . .	15,4 Stunden.

Die Zahlen sind, z. T. korrigiert, den Angaben Soddys (Radioaktivity pag. 147) entnommen.

Ich bringe hier noch kurz eine Zusammenstellung von Literaturangaben, die sich wahrscheinlich alle mit Radiothorium getrennt von gewöhnlichem Thorium erklären lassen.

1. G. A. Blanc, Die Radioaktivität der Mineralquellen, Phil. Mag. 9, 148—154.
2. N. M. Dadourian, Radioaktivität von Untergrundluft, Sill. Americ. Journ. of Science 19, 16—22.
3. Elster und Geitel, Radioaktivität der Sedimente und Thermalquellen, Chem. Centralbl. 1905, I, 651.
4. Giesel, Thoraktivität des Monazits, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2334.
5. R. Schenk, Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik II, 19.

Eine Vollständigkeit der Literaturangaben kann ich nicht verbürgen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Sir William Ramsay auch an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen. Er hat mir während meines ganzen Aufenthaltes in seinem Institut in jeder Weise wertvolle Anregung und Unterstützung zuteil werden lassen und mir auch jetzt bei meinem Weggange aus London die Radiothorpräparate in hochherziger Weise noch weiter zur Verfügung gestellt.

Professor Trouton vom physikal. Institut bin ich für die Überlassung eines Raumes und von mancherlei Apparaten, seinen „Assistant Professoren“ Mr. Porter und Mr. Eumorfopulos für liebenswürdigen Rat bei den physikalischen Messungen zu herzlichem Dank verpflichtet.

(Eingegangen 6. September 1905.)

Berichte.

Über den Druck des Lichtes.

Von **Fritz Hasenöhrl**.

Inhaltsübersicht: Literatur; Bezeichnungen. — A. Der Lichtdruck nach der Maxwell-Hertzschen Theorie. 1. Die Maxwellschen Spannungen. 2. Der Druck eines einzelnen Lichtstrahls auf eine vollständig absorbierende Fläche. 3. Der Druck auf eine Fläche mit endlichem Reflexionsvermögen. 4. Durchsichtiger Körper. Drehmoment beim Durchgang eines Strahles durch eine planparallele Platte. 5. Giltigkeitsgrenzen der angestellten Berechnungen. — B. Der Lichtdruck nach der Theorie von H. A. Lorentz. 6. Ponderomotorische Kräfte der Lorentzschen Theorie. 7. Anwendung auf den Lichtdruck. Sätze von Hrn. Abraham. 8. Geometrisches über relativen Strahlengang und relative Strahlungsintensität. 9. Druck eines einzelnen Lichtstrahles. 10. Die Strahlung eines bewegten Körpers. 11. Reflexionsgesetz und Dopplereffekt an einem bewegten Spiegel. 12. Der Druck des Lichtes auf denselben. 13. Strenge Ableitung desselben Resultates. — C. Behandlung des Lichtdruckes von andern Gesichtspunkten. — 14. Volumkräfte statt der Oberflächenkräfte nach der Hertzschen Theorie. Methode von Lord Rayleigh. 15. Dasselbe nach der Theorie von Larmor. 16. Arbeiten von Poynting. 16. von Heaviside. 17. Larmors Berechnung des Lichtdruckes aus der elastischen Lichttheorie. — D. Anwendung auf die Thermodynamik der Strahlung. 18. Ableitung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. 19. Abrahams Methode zur Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes. 20. Widerstand des Lichtäthers. — E. 21. Mechanische Analogien. 22. Theorie der Kometenschweife von Arrhenius und Schwarzschild. 23. Einfluß des Lichtdruckes auf die Erdbewegung nach Poynting.

Literatur.

Die Anordnung der folgenden Literaturübersicht ist eine wesentlich chronologische. Die Zitate des Textes beziehen sich auf die hier angegebene Numerierung.

1. J. C. Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Deutsch von B. Weinstein. Berlin 1883. II. S. 548.
2. A. Bartoli, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore sopra il radiometro di Crookes. Firenze, Le Monnier 1876; N. Cim. (3) **15**, 193—202, 1884; Exner Rep. **21**, 198—207, 1885.
3. A. Bartoli, Sulla transformazione in correnti elettriche delle Radiazione incidente sopra una superficie riflettente in movimento. Heraus-

gegeben von A. Roiti und V. Volterra. Linc. Rend. (5) **12** [2], 346—356; auch N. Cim. (5) **6**, 240—252, 1903.
4. L. Boltzmann, Über eine von Hrn. Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze. Wied. Ann. **22**, 31—39, 1884.
5. — Ableitung des Stefanschen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur, aus der elektromagnetischen Lichttheorie. Wied. Ann. **22**, 291—294, 1884.
6. B. Galitzine, Über strahlende Energie. Wied. Ann. **45**, 479—495, 1892.
7. J. Larmor, Aether and Matter. Cambridge 1900. §§ 82—87. (Vergl. auch: A dynamical theory of the electric and luminiferous medium. Phil. Trans. 1894—1897.)
8. — On the relations of Radiation to Temperature. Brit. Ass. Rep. S. 657—659, 1900.
9. — Encykl. Brit. Vol. 32. Art. Radiation 1902.
10. — On the Intensity of the Natural Radiation from moving bodies and its mechanical Reaction. Boltzmann-Festschrift. S. 590—599, 1904. (Auch Phil. Mag. (6) **7**, 578—586.)
11. Lord Rayleigh, Note on the Pressure of Radiation, showing on Apparent failure of the usual Electromagnetic equations. Phil. Mag. (5) **45**, 522—525, 1898. (Siehe dazu auch J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **46**, 154—155.)
12. — On the pressure of vibrations. Phil. Mag. (6) **3**, 338—346, 1902.
13. P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig 1900. 3. Abschnitt. S. 447 bis 449, 470—473.
14. D. A. Goldhammer, Über den Druck der Lichtstrahlen. Ann. d. Phys. **4**, 834—852. 1901. (Auch Arch. Néerl. 1900.)
15. H. Poincaré, Electricité et Optique. 2. éd. Paris 1901. S. 184 ff.
16. M. Thiesen, Über den Reibungswiderstand des Lichtäthers. Verh. d. D. Physik. Ges. **3**, 177—180, 1901.
17. H. Pellat, Démonstration de la loi de Maxwell-Bartoli. J. d. Phys. (4) **2**, 484—490, 1903.
18. V. v. Türin, Über die Intensität der Bewegungsenergie. Ann. d. Naturphil. **1**, 486—497, 1902.
19. — Über die wechselseitigen Beziehungen der Strahlungsenergie und der Bewegungsenergie. Ann. d. Naturphil. **3**, 270—282, 1904.
20. T. H. Havelock, On the Pressure of Radiation. Phil. Mag. (6) **6**, 157—173, 1903.
21. J. H. Poynting, Radiation in the Solar System: its effect on Temperature ant its Pressure on Small bodies. Phil. Trans. (A) **202**, 525—552, 1904. (Auch Nature **70**, 512—515.)
22. — Radiation Pressure. Nature **71**, 200—201, 1904.
23. — Radiation Pressure. Phil. Mag. (6) **9**, 393—406, 1905.
24. M. Abraham, Der Lichtdruck auf einen bewegten Spiegel und das Gesetz der schwarzen Strahlung. Boltzmann-Festschrift. S. 85—93. 1904.

25. M. Abraham, Zur Theorie der Strahlung und des Strahlungsdruckes. Ann. d. Phys. **14**, 236—287, 1904.
26. H. A. Lorentz, Encykl. d. Math. Wissensch. V, 2, Art. 13 u. 14 über Maxwellsche und Elektronentheorie. 1904. Insbesondere S. 163 und 269 ff. (Siehe dortselbst auch über die anderen Schriften desselben Verf.)
27. F. Hasenöhrl, Über die Veränderung der Dimensionen der Materie infolge ihrer Bewegung durch den Äther. Wien. Ber. IIa, **113**, 469 bis 490, 1904. Anhang.
28. — Zur Theorie der Strahlung bewegter Körper. Wien. Ber. IIa, **113**, 1039—1055, 1904.
29. — Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern. Ann. d. Phys. **15**, 344—370, 1904; **16**, 589—592, 1905.
30. O. Heaviside, The Pressure of Radiation. Nature **71**, 439—440, 1905.
31. R. Hargreaves, Radiation and Electromagnetic Theory. Phil. Mag. (6) **9**, 313—350, 425—466, 1905.
32. S. Arrhenius, Über die Ursache der Nordlichter. Phys. Zeitschr. **2**, 81—87, 97—105, 1900.
33. K. Schwarzschild, Der Druck des Lichtes auf kleine Kugeln und die Arrheniussche Theorie der Kometenschweife. Münch. Ber. **31**, 293—338, 1902.
34. E. Buckingham, Notiz zur Ableitung des Stefanschen Gesetzes. Phys Rev. **17**, 277—280, 1904.

Bezeichnungen.

Was die in dem vorliegenden Berichte gewählten Bezeichnungsweisen betrifft, habe ich mich genau an die betreffenden Artikel der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften gehalten (l. c. 26); und zwar sowohl in bezug auf die elektromagnetischen Zustandsgrößen, als auch in bezug auf die Symbolik der Vektoranalysis. Ferner bediene ich mich im folgenden durchweg des auch dort benutzten „modifizierten gemischten" Maßsystems.

Die sonst nötigen, speziellen Bezeichnungsweisen sind an Ort und Stelle erläutert. Hier soll nur erwähnt werden, daß (in Kapitel B) für den Einfallswinkel oder Reflexionswinkel im absoluten, resp. relativen Strahlengange stets die Buchstaben φ, resp. ψ verwendet sind. Sonst sind die auf den relativen Strahlengang bezüglichen Größen durch einen Akzent gekennzeichnet (c', i' usw.). Der Index 1 bezieht sich stets auf den reflektierten Strahl; wenn es nötig ist (§ 13), wird der einfallende Strahl durch den Index o kenntlich gemacht; sonst beziehen sich auf den letzteren die Buchstaben ohne Index.

A.

1. Die Existenz eines Lichtdruckes ist zuerst von Maxwell (l. c. 1) behauptet worden. Der Wert desselben ergibt sich, falls sich das Licht

im Äther fortpflanzt, einfach aus den von ihm angegebenen Werten des Zwanges im elektromagnetischen Felde. „Es wirkt in einem Medium, in welchem sich eine Welle fortpflanzt in der Richtung der Fortpflanzung ein Druck, der an jeder Stelle numerisch ebenso groß ist, wie die dortselbst vorhandene, auf Volumeinheit bezogene Energie." Falls jedoch Dielektrizitätskonstante und Permeabilität des Mediums andere Werte haben als im Äther, führen die von Maxwell angegebenen Werte des Zwanges nicht zu diesem Resultat. Benutzt man aber die von Hertz angegebenen Werte, so erhält man allgemein die obige einfache Beziehung zwischen Energiedichte und Druck. Da man jetzt wohl allgemein annimmt, daß die Hertzschen Ausdrücke die richtigen sind, wollen wir hier gleich die letzteren unseren Betrachtungen zugrunde legen.

Sieht man von der Deformation des Mediums infolge der ponderomotorischen Kräfte elektromagnetischen Ursprungs ab, so sind die Spannungen in einem isotropen Medium durch die Ausdrücke[1])

$$X_x = \frac{\varepsilon}{2}(\mathfrak{E}_x^2 - \mathfrak{E}_y^2 - \mathfrak{E}_z^2) + \frac{\mu}{2}(\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2) \text{ usw.} \qquad (1)$$

$$X_y = Y_x = \varepsilon\,\mathfrak{E}_x\mathfrak{E}_y + \mu\,\mathfrak{H}_x\mathfrak{H}_y \text{ usw.}$$

gegeben.

Auf die Flächeneinheit einer Ebene, deren Normale durch n gegeben ist, wirkt demnach die Kraft, deren Komponenten

$$X_x \cos nx + X_y \cos ny + X_z \cos nz \text{ usw.} \qquad (2)$$

sind, wofür man nach (1) auch setzen kann:

$$\frac{\varepsilon}{2}(2\mathfrak{E}_x\mathfrak{E}_n - \mathfrak{E}^2 \cos nx) + \frac{\mu}{2}(2\mathfrak{H}_x\mathfrak{H}_n - \mathfrak{H}^2 \cos nx) \text{ usw.} \qquad (3)$$

Die Spannungen X_x usw. sind Zugspannungen. Es ist daher die Normale n nach der Seite hin zu ziehen, wo das betrachtete elektromagnetische Feld herrscht. Ferner ist zu bemerken, daß in der Maxwell-Hertzschen Theorie diese Spannungen die gesamte ponderomotorische Kraft darstellen. Wollen wir daher die Kraftwirkung auf einen gegebenen Raum berechnen, so haben wir bloß die Ausdrücke

1) Siehe etwa Encyklop. d. math. Wiss. V, 2, S. 109. — Wir haben hier statt $\mathfrak{E}^{e}$ blos $\mathfrak{E}$ geschrieben, da wir von eingeprägten elektromotorischen Kräften absehen. — Maxwell hat in seinem Lehrbuch die Werte der Spannungen im elektrischen Felde nur für den Äther angegeben (Lehrbuch I, § 107). Für die Spannungen im magnetischen Felde gibt er jedoch andere Ausdrücke, nämlich $\frac{1}{2}(2\,\mathfrak{H}_x\,\mathfrak{B}_x - \mathfrak{H}^2)$ usw. an (Lehrbuch II, § 641). Wir setzen hier ferner $X_y = Y_x$ usf.

(2) oder (3) über die Begrenzung desselben zu integrieren, wobei die Normale nach außen zu ziehen ist. Wir brauchen also nur die Kraftkomponenten an der Außenseite dieser Begrenzungsfläche zu kennen; während der elektromagnetische Zustand im Innern des betrachteten Raumes nicht zur Geltung kommt. Gerade dieser Umstand macht den Ausdruck der ponderomotorischen Kraft durch Spannungen zur Berechnung des Lichtdruckes geeignet.

2. Wir wollen nun die Spannungen in einem durch Lichtbewegung erzeugten elektromagnetischen Felde berechnen. Dazu betrachten wir eine ebene linear polarisierte Welle, die in der Richtung der Z-Achse fortschreitet:

$$\mathfrak{E}_x = A \cdot \cos \nu (z - c' t); \quad \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z = o$$

$$\mathfrak{H}_y = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \cdot A \cdot \cos \nu (z - c' t); \quad \mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_z = o$$

$$c' = c / \sqrt{\varepsilon \mu}\,.$$

Setzt man diese Werte der Kraftkomponenten in (1) ein, so verschwinden alle Spannungen mit Ausnahme von

$$Z_z = -\left(\frac{\varepsilon}{2} \mathfrak{E}_x^2 + \frac{\mu}{2} \mathfrak{H}_y^2\right) = -\varepsilon A^2 \cos^2 \nu (z - c' t).$$

Dies ist aber auch der Betrag der Energiedichte W. Da wir unter Z_z einen Zug verstehen, so können wir sagen, daß in der Fortpflanzungsrichtung der Welle ein Druck $-Z_z = W$ wirkt. Der zeitliche Mittelwert desselben ist gleich

$$\overline{W} = \frac{\varepsilon}{2} A^2.$$

Wir betrachten nun eine ebene, linear polarisierte Lichtwelle, deren Fortpflanzungsrichtung in der XZ-Ebene liegt und mit der Z-Achse den Winkel φ einschließt.

Setzen wir

$$\nu (x \sin \varphi + z \cos \varphi - c' t) = \Theta; \quad (c' = c / \sqrt{\varepsilon \mu}),$$

so ist der betrachtete Zustand durch die Ausdrücke

$$\begin{aligned}
\mathfrak{E}_x &= \mathfrak{A}_x \cos \Theta & \mathfrak{H}_x &= -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \mathfrak{A}_y \cos \varphi \cos \Theta \\
\mathfrak{E}_y &= \mathfrak{A}_y \cos \Theta & \mathfrak{H}_y &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} (\mathfrak{A}_x \cos \varphi - \mathfrak{A}_z \sin \varphi) \cos \Theta \qquad (5) \\
\mathfrak{E}_z &= \mathfrak{A}_z \cos \Theta & \mathfrak{H}_z &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \mathfrak{A}_y \sin \varphi \cos \Theta
\end{aligned}$$

$$\mathfrak{A}_x \sin \varphi + \mathfrak{A}_z \cos \varphi = o \qquad (6)$$

gegeben. Die Dichte der gesamten elektromagnetischen Energie ist

$$W = \frac{1}{2}\,\varepsilon\,\mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2}\,\mu\,\mathfrak{H}^2 = \varepsilon\,\mathfrak{A}^2 \cos^2\Theta,\text{[1]}$$

während die (nach Zeit oder Raum) mittlere Energiedichte den Wert

$$\overline{W} = \frac{1}{2}\,\varepsilon\,\mathfrak{A}^2 \tag{7}$$

hat.

Fällt nun diese Welle auf eine Ebene, welche mit der XY-Ebene zusammenfällt, deren Normale also die Richtungscosinus (0,0,—1) hat, so wirkt auf die Flächeneinheit derselben entsprechend (2) eine Kraft, deren Komponenten nach den Koordinatenachsen den Betrag

$$-Z_x;\ -Z_y;\ -Z_z$$

haben.

Setzen wir nun die Werte (5) in die Ausdrücke (1) ein, so erhalten wir unter Benutzung von (6) nach einfacher Transformation:

$$Z_x = -\,\varepsilon\,\mathfrak{A}^2 \sin\varphi\cos\varphi \cdot \cos^2\Theta$$
$$Z_y = o$$
$$Z_z = -\,\varepsilon\,\mathfrak{A}^2 \cos^2\varphi \cdot \cos^2\Theta.$$

Daher ist das Zeitmittel der auf die Flächeneinheit der betrachteten Ebene wirksamen Kraft (vgl. (7)) gleich:

$$\overline{W}\sin\varphi\cos\varphi;\ o;\ \overline{W}\cos^2\varphi. \tag{8}$$

Dieselbe hat also eine tangentielle und eine normale Komponente. Sie kann als Druck aufgefaßt werden, dessen Richtung mit dem der Fortpflanzung der betrachteten Strahlung übereinstimmt und dessen Betrag gleich $\overline{W}\cos\varphi$, oder, wie wir auch sagen können, gleich der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit auffallenden Energiemenge dividiert durch die Geschwindigkeit c' der Strahlung ist.

Hätten wir an Stelle von Θ die Größe $\nu\,(x\sin\varphi + z\cos\varphi + c'\,t)$ als Argument der Zeitfunktion gewählt, so würden wir für $\mathfrak{H}$ denselben Wert wie früher erhalten, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen; da aber in den Ausdrücken (1) nur Produkte aus zwei Komponenten von $\mathfrak{H}$ auftreten, würden wir für die Zugspannungen dieselben Werte erhalten wie früher, und desgleichen auch für die Kraftwirkung auf die betrachtete Ebene in bezug auf Größe und Richtung.

Es ist also gleichgültig, ob die betrachtete Strahlung auf die Ebene auffällt oder ob sie dieselbe (in der gleichen aber entgegengesetzten Richtung) verläßt. Ferner bemerken wir noch, daß unser

1) $\mathfrak{A}^2 = \mathfrak{A}_x^2 + \mathfrak{A}_y^2 + \mathfrak{A}_z^2$.

Resultat vom Polarisationszustand und der Wellenlänge der Strahlung unabhängig ist.

Denken wir uns jetzt die betrachtete Ebene als Begrenzung eines Körpers, so wird der eben berechnete Lichtdruck die einzig wirksame Kraft sein, wenn die betrachtete Strahlung als allein bestehend angesehen werden kann; dies wird also bei auffallender Strahlung nur dann der Fall sein, wenn die Grenzebene das Reflexionsvermögen Null hat.

3. Hat die Grenzebene dagegen ein endliches Reflexionsvermögen r, so haben wir noch die Wirkung der reflektierten Strahlung, deren mittlere Dichte gleich $r\overline{W}$ ist, in Rechnung zu ziehen.

Es liegt die Vermutung nahe, daß sich die Wirkungen des einfallenden und des reflektierten Strahles einfach summieren. Man erkennt leicht, daß dann die normalen Druckkomponenten sich addieren, während die tangentiellen einander entgegen wirken; man hat also dann den normalen Druck:

$$(1 + r)\,\overline{W}\cos^2\varphi \tag{9}$$

und den tangentiellen Druck

$$(1 - r)\,\overline{W}\cos\varphi\sin\varphi, \tag{10}$$

wenn $\overline{W}$ wieder die mittlere Energiedichte der einfallenden Welle ist.

Die Richtigkeit der gemachten Annahme, daß sich die Wirkung des einfallenden und reflektierten Lichtes addieren ist jedoch nicht von vornherein einleuchtend, da ja die Spannungen (1) quadratische Funktionen der Erregungskomponenten sind und nur die letzteren sich einfach superponieren. Wir wollen also die Frage näher untersuchen.

Die einfallende Welle sei wieder durch die Ausdrücke (5) gegeben; dann ist die an der Ebene $z = 0$ reflektierte Strahlung durch

$$\begin{aligned}
\mathfrak{E}_{x,1} &= \mathfrak{A}_{x,1}\cos\Theta_1; & \mathfrak{H}_{x,1} &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,\mathfrak{A}_{y_1}\cos\varphi\cos\Theta_1 \\
\mathfrak{E}_{y,1} &= \mathfrak{A}_{y,1}\cos\Theta_1; & \mathfrak{H}_{y,} &= -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,(\mathfrak{A}_{x,1}\cos\varphi + \mathfrak{A}_{z,1}\sin\varphi)\,.\cos\Theta_1 \qquad (11) \\
\mathfrak{E}_{z,1} &= \mathfrak{A}_{z,1}\cos\Theta_1; & \mathfrak{H}_{z,1} &= \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\,\mathfrak{A}_{y,1}\sin\varphi\cdot\cos\Theta_1
\end{aligned}$$

$$\Theta_1 = \nu\,(x\sin\varphi - z\cos\varphi - c' t)$$

$$\mathfrak{A}_{x,1}\sin\varphi - \mathfrak{A}_{z,1}\cos\varphi = 0$$

gegeben. Nun haben wir in die Formeln (1) die Werte $\mathfrak{E}_x + \mathfrak{E}_{x,1}$ usw. einzusetzen. Tun wir dies, so erhalten wir

$$Z_x = \varepsilon\left\{(\mathfrak{A}_x + \mathfrak{A}_{x,1})(\mathfrak{A}_z + \mathfrak{A}_{z,1}) + (-\mathfrak{A}_y + \mathfrak{A}_{y,1})(\mathfrak{A}_y + \mathfrak{A}_{y,1}).\sin\varphi\cos\varphi\right\}\cos^2\Theta,$$

da ja an der Ebene $z = 0$, $\Theta_1 = \Theta$ wird. Eine einfache Transformation ergibt

$$Z_x = \varepsilon \left\{(\mathfrak{A}_x \mathfrak{A}_x - \mathfrak{A}_y^2 \sin\varphi \cos\varphi + \mathfrak{A}_{x,1} \mathfrak{A}_{x,1} + \mathfrak{A}^2_{y,1} \sin\varphi \cos\varphi\right\} \cos^2\Theta$$

und weiter

$$Z_x = \varepsilon \left\{- \mathfrak{A}^2 + \mathfrak{A}_1^2\right\} \sin\varphi \cos\varphi \cos^2\Theta.$$

Desgleichen ergibt sich:

$$Z_y = 0,$$
$$Z_z = - \varepsilon\, (\mathfrak{A}^2 + \mathfrak{A}_1^2) \cos^2\varphi \cos^2\Theta.$$

Beachten wir, daß $\mathfrak{A}_1^2 = r\,\mathfrak{A}^2$ und bilden wir wieder die Mittelwerte, so erkennen wir, daß die Ausdrücke (9) und (10) in der Tat richtig sind.

4. Ist der Körper, auf den das Licht auffällt, durchsichtig, so daß ein Teil des letzteren den Körper auf einer anderen Seite wieder verläßt, so muß natürlich auch der Einfluß der Spannungen an diesem letzteren Teil der Oberfläche in Betracht gezogen werden. Durchsetzt z. B. ein Lichtstrahl eine Glasplatte oder ein Prisma, so wird die gesamte ponderomotorische Wirkung berechnet als die Resultierende der Druckkräfte des einfallenden sowie des reflektierten und durchgelassenen Lichtes; jede derselben ist gleich der Energiedichte des betreffenden Lichtes mal dem cos des Winkels zwischen Normale und Fortpflanzungsrichtung und wirkt in der Richtung der Fortpflanzung desselben als Druck — also als gegen das Innere des Körpers gerichtete Kraft. Man erhält so im allgemeinen eine translatorische Kraft und ein Drehmoment.

Als einfaches Beispiel berechnen wir den Fall, daß ein senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Lichtbündel vom Querschnitt 1 unter dem Polarisationswinkel (φ) auf eine planparallele Platte auffällt. Dann wird bei jedem der beiden Übergänge in ein anderes Medium nichts reflektiert, alles Licht gebrochen. Daher ist die Energiedichte des hindurchgelassenen Lichtes der des einfallenden gleich und da auch die Fortpflanzungsrichtungen übereinstimmen, heben sich die translatorischen Wirkungen auf. Da jedoch Ein- und Austrittsstelle des Lichtes verschieden sind, wirkt ein Kräftepaar vom Momente (vgl. Fig. 1):

$$M = W \cos\varphi \cdot CB$$
$$= W \cos\varphi \cdot d \cdot \frac{\sin(\varphi - b)}{\cos b}$$

worin d die Dicke der Platte und b der Brechungswinkel ist. Beachtet

man, daß für den Polarisationswinkel die Relation $tg\,\varphi = n = ctg\,b$ gilt, so können wir auch schreiben

$$M = \overline{W} \cdot \frac{n^2 - 1}{n\,(n^2 + 1)}.$$

Dieses Resultat wurde von **Goldhammer** (l. c. 14) auf etwas anderem Wege abgeleitet, woselbst sich auch andere Anwendungen finden.

5. Unsere Betrachtungsweise ist allerdings nicht exakt richtig; denn die ponderomotorischen Kräfte, welche eine Folge der Lichtbewegung sind, trachten nicht bloß die Körper als ganzes zu verschieben, sondern sie bewirken auch Deformationen der Materie, welchen durch die elastischen Kräfte das Gleichgewicht gehalten werden muß. (Man

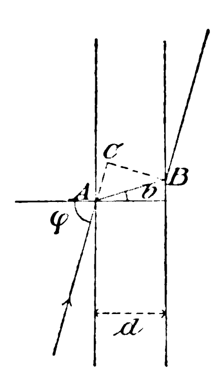


Fig. 1.

hätte hier die ponderomotorischen Kräfte elektromagnetischen Ursprungs in die Differentialgleichungen der Elastizitätstheorie resp. der Hydrodynamik als äußere Kräfte einzusetzen und daraus die Deformation zu bestimmen.) Auch der Äther kann unter dem Einfluß derselben nicht in Ruhe bleiben. Diese Deformationen werden eine Änderung der Konstanten ε und μ zur Folge haben und daher von Einfluß auf die Lichtbewegung und damit auch auf die ponderomotorischen Kräfte, die der Körper als ganzes erfährt, sein.

Von all dem haben wir hier abgesehen. Es ist dies auch berechtigt, da bei den regelmäßigen Lichtschwingungen die Deformationen verschwindend klein zweiter Ordnung sind. (Vgl. **Goldhammer**, l. c. 14. S. 841; **Helmholtz**, Wissenschaftliche Abhandlungen III, S. 531.)

B.

6. Nach der Lorentzschen Theorie ist die Resultierende aller Kräfte auf ein von der (ruhenden) ganz im Äther gelegenen Fläche σ umgebenes System

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2,$$

worin $\mathfrak{F}_1$ sich als Resultierende aus den auf σ wirkenden Spannungen ergibt, also

$$\mathfrak{F}_{1,x} = \int d\sigma \, X_n$$

$$= \frac{1}{2}\int d\sigma \left\{ 2\mathfrak{d}_x\mathfrak{d}_n - \mathfrak{d}^2 \cos(nx) + 2\mathfrak{h}_x\mathfrak{h}_n - \mathfrak{h}^2 \cos(nx)\right\} \text{ usw.} \quad (12)$$

und

$$\mathfrak{F}_2 = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\int \mathfrak{S}\, dS \quad (13)$$

ist, worin $\mathfrak{S}$ den Vektor

$$c\,[\mathfrak{d}.\,\mathfrak{h}]$$

bedeutet. Man nennt die Größe, deren zeitliche Abnahme die Kraft $\mathfrak{F}_2$ gibt, die elektromagnetische Bewegungsgröße oder den elektromagnetischen Impuls $\mathfrak{G}$.

Hat man mit rein periodischen Vorgängen zu tun, wie es die Lichtschwingungen sind, so verschwindet der zeitliche Mittelwert der Kraft $\mathfrak{F}_2$; für die Berechnung des Lichtdruckes auf einen ruhenden Körper ist also nur $\mathfrak{F}_1$ maßgebend und wir erhalten genau dasselbe Resultat wie nach der Maxwellschen Theorie. (Siehe Gl. (3)).

Für die Berechnung der ponderomotorischen Kräfte des Lichtes auf einen bewegten Körper, womit wir uns in diesem Kapitel hauptsächlich beschäftigen wollen, ist jedoch eine andere von Herrn M. Abraham herrührende Methode geeigneter. In derselben wird die Kraft $\mathfrak{F}_1$ eliminiert und blos $\mathfrak{F}_2$ zur Berechnung der gesamten Wirkung verwendet.

Diese letztere ist die allein wirksame, wenn man die Fläche σ nach allen Seiten hin ins Unendliche rücken läßt und dabei $\mathfrak{F}_1$ verschwindet. Dies ist z. B. bei der quasistationären Bewegung eines Elektrons der Fall. In unserem Falle trifft dies aber gerade nicht immer zu. Geht z. B. von einem im endlichen gelegenen Punkte Licht aus, so werden im allgemeinen die Größen $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{h}$ im unendlichen nur klein von der Ordnung r^{-1} und $\mathfrak{F}_1$ behält einen endlichen Wert.

Denkt man sich die Fläche σ so weit gerückt, daß sie von den elektromagnetischen Störungen noch nicht erreicht wurde[1]), so ist aller-

1) Vgl. M. Abraham, Ann. d. Phys. **10**, 127, 1903; denselben Schluß verwendet auch Kirchhoff bei Ableitung des Huyghensschen Prinzips. Vorl. über Optik. S. 28.

dings der Wert von $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{h}$ an der Fläche σ sicher gleich Null; aber es scheint wenigstens nicht ausgeschlossen, daß $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{h}$ sich an der Stirnfläche der sich ausbreitenden Wellen diskontinuierlich ändern[1]) — dann sind aber die partiellen Integrationen, die zum Ausdruck für $\mathfrak{F}$ führen, nicht gestattet.

7. Wir können jedoch auch auf folgendem Wege gehen, der von diesen vielleicht zu erhebenden Einwänden frei ist.

Wir betrachten einen Lichtstrahl, der sich im Äther in der Z-Richtung fortpflanzt. Im Äther sind die Lorentzschen Gleichungen mit den Maxwellschen identisch. Wir können daher denselben Ansatz machen wie in § 2 und haben blos statt $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{h}$ zu schreiben und $\varepsilon = \mu = 1$ zu setzen. Wir haben also die Lichtwelle durch $(\mathfrak{d}_x, 0, 0)$ und $(0, \mathfrak{h}_y, o)$ gegeben. Und zwar ist $\mathfrak{d}_x = \mathfrak{h}_y$. Es ist dann

$$-Z_z = \frac{1}{2}\mathfrak{d}_x^2 + \frac{1}{2}\mathfrak{h}_y^2 = \mathfrak{d}_x^2 = W. \qquad (14)$$

Ferner ist die in der Volumeinheit enthaltene Bewegungsgröße

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{c}[\mathfrak{d}\cdot\mathfrak{h}];$$

also in unserem Falle

$$\mathfrak{G}_x = \mathfrak{G}_y = 0;\ \mathfrak{G}_z = \frac{1}{c}\mathfrak{d}_x\mathfrak{h}_y = \frac{1}{c}\mathfrak{d}_x^2 = \frac{1}{c}W, \qquad (15)$$

wo W wieder die Energiedichte bedeutet.

Ebenso wie man einen Lichtstrahl als Träger elektromagnetischer Energie auffaßt, kann man auch sagen, daß er elektromagnetische Bewegungsgröße mitführt. Letztere ist stets nach der Fortpflanzungsrichtung des Strahls orientiert und ihrem Betrage nach pro Volumeinheit gleich der Energiedichte dividiert durch c; oder auch gleich der Energiemenge, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit einer senkrecht zur Strahlenrichtung gelegenen Ebene durchsetzt, dividiert durch c^2.

Halten wir an dieser Auffassungsweise fest und vergleichen wir (14) und (15), so sehen wir, daß der Bestandteil der Kraft $\mathfrak{F}_1$, der einem bestimmten Flächenstück entspricht, gleich ist der in der Zeiteinheit durch dasselbe nach dem Inneren der Fläche σ hindurchgetragenen elektromagnetischen Bewegungsgröße. (Diese beiden Größen haben ja den Wert $W\cos\varphi$, wenn φ der Winkel zwischen der Normalen des betrachteten Flächenstücks und der Strahlenrichtung ist.)

---

1) Siehe A. E. A. Love. Proc. Math. Soc. (2) **1**, 37, 1904.

Wir wollen jetzt die Kraft $\mathfrak{F}$ berechnen, die das Parallelstrahlenbündel S auf den beliebig bewegten Körper K ausübt. Wir umschließen denselben mit einer beliebigen, jedoch ganz im Äther gelegenen, ruhenden Fläche σ. Es ist dann $\mathfrak{F}$ die Summe von $\mathfrak{F}_1$, wobei das Oberflächenintegral über σ zu erstrecken ist, und von $\mathfrak{F}_2$, das Raumintegral über den von σ begrenzten Raum erstreckt. $\mathfrak{F}_2$, die Abnahme der Bewegungsgröße in diesem Raume ist gleich der vom Körper K vernichteten Bewegungsgröße weniger der durch σ eintretenden. Letztere ist aber nach dem früheren gleich dem auf σ wirkenden Druck, also gleich der Kraft $\mathfrak{F}_1$. Also ist die Summe $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2$ gleich der vom Körper K in der Zeiteinheit vernichteten Bewegungsgröße.

Wenn der Körper K nicht, wie eben angenommen, die Strahlung als solche und damit ihre Bewegungsgröße vernichtet, sondern Strahlungsenergie und Bewegungsgröße ausstrahlt, so ergibt sich durch den analogen Gedankengang, daß dann die Kraft auf K entgegengesetzt gleich ist, der von K in der Zeiteinheit erzeugten Bewegungsgröße.

Allgemein ist also die Kraft auf K gleich dem Überschuß der in der Zeiteinheit vernichteten Bewegungsgröße über die erzeugte. Ist der Körper schwarz und nehmen wir an, daß in seinem Inneren keine elektromagnetischen Schwingungen als solche bestehen können, so ist die Kraft gleich der Differenz der in der Zeiteinheit auffallenden Strahlung weniger der emittierten dividiert durch c.[1]) Ist der Körper reflektierend, so können wir uns denken, daß die auffallende Strahlung vernichtet, die reflektierte vom Körper erzeugt wird. Die Kraft auf einen reflektierenden Körper ist daher gleich dem Überschuß der in der Zeiteinheit einfallenden Bewegungsgröße über die reflektierte. (Wir beachten, daß die Bewegungsgröße ein Vektor ist, dessen Richtung mit der Strahlenrichtung übereinstimmt.)

Diese Sätze rühren von Herrn M. Abraham her (l. c. 24 u. 25). Zu genau demselben Resultat führte die alte Emissionstheorie des Lichtes; nur ist zu beachten, daß nach Lorentz die mitgeführte Bewegungsgröße gleich ist der Energiedichte dividiert durch c; während die Emissionstheorie dafür den doppelten Betrag liefern würde.

Fällt Strahlung auf eine bewegte Fläche, und wollen wir den Druck auf dieselbe berechnen, so haben wir zu sehen, inwieweit die Menge

---

1) Es hat diese Vorstellung wohl nur als Abstraktion Berechtigung, denn der schwarze Körper muß ja denselben Brechungsexponenten haben, wie die Umgebung — es muß also wohl ein Teil seiner Energie elektromagnetischen Charakters sein — und letzterer wird wohl, wenigstens im Falle der Bewegung, auch eine bestimmte Bewegungsgröße zukommen.

der in der Zeiteinheit auffallenden Energie und Bewegungsgröße durch die Bewegung modifiziert wird. Dazu sind einige rein geometrische Betrachtungen nötig, die wir gleich folgen lassen.

8. Denken wir uns eine Ebene f vom Flächeninhalt 1, und den ganzen umgebenden Raum von paralleler Strahlung erfüllt, derart, daß in der Volumeinheit im Zeitmittel die Energiemenge W enthalten sei.[1]) Sei erst f dauernd in AB (Fig. 2) und sei φ der Einfallswinkel der sich in der Richtung CA fortpflanzenden Strahlung. Es fällt dann in der Zeiteinheit auf AB die ganze Energie auf, welche im Zylinder $ABDC$ enthalten ist, wenn AC gleich der Lichtgeschwindigkeit c ist; da das Volumen dieses Zylinders gleich $c \cos\varphi$ ist, fällt also in der Zeiteinheit die Energiemenge $Wc\cos\varphi$ auf f.

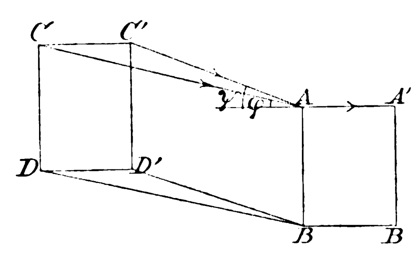


Fig. 2.

Wenn sich nun die Fläche AB in der Richtung des Pfeiles mit gleichförmiger Geschwindigkeit $w = \beta c$ bewegt und nach Verlauf der Zeiteinheit in $A'B'$ angelangt ist, $(\overline{AA'} = w)$ so fällt jetzt während dieser Zeit weniger Energie auf, als früher, da die zu Beginn links von der Ebene $C'D'$ befindliche Energie die Ebene während der betrachteten Zeit nicht mehr erreicht; nur die unmittelbar an $C'D'$ befindliche Energie erreicht die bewegte Ebene gerade in der momentanen Lage $A'B'$, $(\overline{CC'} = \overline{AA'} = w)$. Die mit der Geschwindigkeit w bewegte Ebene f wird also in der Zeiteinheit nur von der im Zylinder $ABC'D'$ enthaltenen Energie, also von der Energiemenge

$$W(c\cos\varphi - w)$$

getroffen.

Diese Verhältnisse legen es nahe, neben der „absoluten“ Geschwindigkeit und Fortpflanzungsrichtung c und CA, die „relative“ Geschwin-

1) Wir schreiben in diesem und den folgenden Abschnitten nur mehr W, statt wie früher $\overline{W}$.

digkeit c', und die „relative“ Fortpflanzungsrichtung $C'A$ einzuführen; es sei ψ der Winkel, den letztere mit der Bewegungsrichtung von f, und daher auch mit der Normale einschließt. Die in der Zeiteinheit auffallende Energie ist dann auch durch

$$W c' \cos \psi$$

gegeben. Es ist ja, wie man sofort sieht,

$$c' \cos \psi + w = c \cos \varphi$$

ist. Ferner ergeben sich leicht die folgenden Beziehungen, in denen bereits $\beta = w/c$ eingeführt ist:

$$c' \cos \psi = c\,(\cos \varphi - \beta)\,, \tag{16}$$

$$c' \sin \psi = c \sin \varphi\,, \tag{17}$$

$$\cos \varphi = \beta \sin^2 \psi + \cos \psi \sqrt{1 - \beta^2 \sin^2 \psi} = \beta \sin^2 \psi + \cos \psi \cos \alpha\,, \tag{18}$$

$$c' = c \sqrt{1 + \beta^2 - 2\,\beta \cos \varphi}\,, \tag{19}$$

$$c' = c\,(-\beta \cos \psi + \sqrt{1 - \beta^2 \sin^2 \psi}) = c\,(-\beta \cos \psi + \cos \alpha)\,. \tag{20}$$

Den Winkel zwischen der absoluten und relativen Fortpflanzungsrichtung nennt man den Aberrationswinkel α; es ist:

$$\sin \alpha = \beta \sin \psi\,.$$

Diese Formeln sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Sinn der Bewegungsrichtung des Bezugssystemes derselbe ist, wie der der auffallenden Strahlen; wenn die Ebene f anstatt vor den Strahlen gleichsam zu fliehen, denselben entgegenkäme, so müßte das Vorzeichen von w geändert werden.

Man hat nun aber meistens nicht mit paralleler Strahlung zu tun, sondern mit Strahlung, die nach einem gegebenen Gesetz nach allen Richtungen verteilt ist. Ist dann $W \sin \varphi\, d\varphi\, dl$ die Dichte der Strahlung, die sich zwischen den Polarwinkeln φ und $\varphi + d\varphi$ resp. l und $l + dl$ fortpflanzt, so setzt man meistens $Wc = i$, und dann ist

$$i \sin \varphi\, d\varphi\, dl$$

die Energiemenge, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit einer senkrecht zum Strahlengang gestellten ruhenden Ebene trifft. Man nennt i die Strahlungsintensität, und die eben betrachtete Strahlung die absolute. Da die Normale zur Ebene f mit dieser (absoluten) Strahlungsrichtung den Winkel φ einschließt, so wird die Flächeneinheit dieser Ebene im Zustand der Ruhe von der Energiemenge

$$i \sin \varphi \cos \varphi\, d\varphi\, dl$$

getroffen. Wenn sich die Fläche f in der früher gegebenen Art bewegt, so verändert sich der Betrag der auffallenden Energie im Ver-

hältnis $c \cos\varphi : c' \cos\psi$; es wird also f jetzt in der Zeiteinheit von der Energiemenge

$$i \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi \, dl \cdot \frac{c' \cos\psi}{c \cos\varphi} = i \sin\varphi \, d\varphi \, dl \cos\psi \frac{c'}{c}$$

getroffen. Dieser Ausdruck läßt sich in der Form

$$i' \sin\psi \cos\psi \, d\psi$$

schreiben; wenn wir die früheren Beziehungen und die aus Differentiation von (18) folgende Gleichung:

$$\sin\varphi \, d\varphi = \sin\psi \, d\psi \frac{c'^2}{c^2 \cos\alpha} \tag{21}$$

benützen, so ergibt sich

$$i' = i \frac{c'^3}{c^3 \cos\alpha} \tag{22}$$

Es hängt dies damit zusammen, daß die Energiedichte in beiden Bezugssystemen denselben Wert haben muß. Also

$$\frac{i \sin\varphi \, d\varphi \, dl}{c} = \frac{i' \sin\psi \, d\psi \, dl}{c'} \tag{23}$$

ist. Wir wollen $i' \sin\psi \, d\psi \, dl$ die (totale) relative Strahlung und i' die Intensität der (totalen) relativen Strahlung nennen; die Gleichung (22) verknüpft also die Strahlungsintensitäten derselben Strahlung im absoluten und relativen Strahlengang.

9. Nach dem früheren können wir sagen: die hervorgehobene Strahlung $i \sin\varphi \, d\varphi \, dl$ führt per Volumeinheit die Energiemenge $i \sin\varphi \, d\varphi \, dl/c$ und die Bewegungsgröße $i \sin\varphi \, d\varphi \, dl/c^2$ mit. Auf die ruhende Fläche f fällt per Zeiteinheit die Energiemenge $i \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi \, dl$, und die Bewegungsgröße $i \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi \, dl/c$ auf; auf die bewegte Fläche f fällt per Zeiteinheit die Energiemenge

$$i \sin\varphi \cos\psi \frac{c'}{c} d\varphi \, dl = i' \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dl$$

und die Bewegungsgröße

$$i \sin\varphi \cos\psi \frac{c'}{c^2} d\varphi \, dl = \frac{i'}{c} \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dl.$$

Nun ist nach dem früheren die auffallende Bewegungsgröße gleich dem Druck der Strahlung. (Vorausgesetzt, daß sonst keine Strahlung vorhanden ist; wenn also die Ebene f schwarz ist.) Für die Richtung der Bewegungsgröße ist aber die absolute Fortpflanzungsrichtung der Strahlen maßgebend — also wirkt der Strahlungsdruck gleichfalls in dieser Richtung; wir können denselben daher in die normale resp. tangentielle Komponente

$$p_n = i \sin\varphi \cos\psi \frac{c'}{c^2} d\varphi\, dl \cdot \cos\varphi\,,$$

$$p_t = i \sin\varphi \cos\psi \frac{c'}{c^2} d\varphi\, dl \cdot \sin\varphi$$

zerlegen. Setzen wir für $c' \cos\psi$ wieder $c(\cos\varphi - \beta)$ ein, so wird

$$p_n = i \sin\varphi \cos\varphi \frac{1}{c} (\cos\varphi - \beta)\, d\varphi\, dl\,, \tag{24}$$

$$p_t = i \sin^2\varphi \frac{1}{c} (\cos\varphi - \beta)\, d\varphi\, dl\,. \tag{25}$$

Beachten wir, daß $i \sin\varphi\, d\varphi\, dl/c$ die Dichte der Energie ist, so erkennen wir, daß diese Ausdrücke ganz mit denen von Maxwell (Gl. (8)) übereinstimmen, wenn $\beta = 0$ gesetzt wird.

Wir wollen diese beiden Druckkomponenten noch durch die Intensität i' im relativen Strahlengang ausdrücken; benützen wir dazu die Gleichungen (23), (17), (18) und (20), so wird

$$p_n = i' \sin\psi \cos\psi \frac{1}{c} (\beta \sin^2\psi + \cos\psi \cos\alpha)\, d\psi\, dl\,, \tag{26}$$

$$p_t = i' \sin\psi \cos\psi \frac{1}{c} (-\beta \cos\psi \sin\psi + \sin\psi \cos\alpha)\, d\psi\, dl\,. \tag{27}$$

Nun denken wir uns, daß die betrachtete Strahlung nicht auf die bewegte Ebene f auffällt, sondern von derselben emittiert wird; und zwar sei jetzt $i'_1 \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl$ die von der Flächeneinheit ausgesandte Strahlung, deren relative Fortpflanzungsrichtung durch ψ gegeben ist. Die von der Flächeneinheit ausgesandte Bewegungsgröße ist wieder gleich $i'_1 \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl/c$; sie weist nach der Richtung der absoluten Fortpflanzung; um die normale und tangentielle Druckkomponente zu erhalten, haben wir wieder mit $\cos\varphi$ resp. $\sin\varphi$ zu multiplizieren; drücken wir diese Werte durch ψ aus, so haben wir jetzt in (16) bis (20) β mit entgegengesetztem Vorzeichen zu nehmen, da die Bewegungsrichtung von Bezugssystem und Strahlung entgegengesetzt ist; also wird jetzt:

$$p_{n,1} = i_1' \sin\psi \cos\psi \frac{1}{c} (-\beta \sin^2\psi + \cos\psi \cos\alpha)\, d\psi\, dl\,, \tag{26a}$$

$$p_{t,1} = i_1' \sin\psi \cos\psi \frac{1}{c} (\beta \cos\psi \sin\psi + \sin\psi \cos\alpha)\, d\psi\, dl\,. \tag{27a}$$

Oder wenn wir diese Größen durch die auf den absoluten Strahlengang bezüglichen Größen i_1 und φ ausdrücken, so wird

$$p_{n,1} = i_1 \sin\varphi \cos\varphi \frac{1}{c} (\cos\varphi + \beta)\, d\varphi\, dl\,, \tag{24a}$$

$$p_{t,1} = i_1 \sin^2\varphi \frac{1}{c} (\cos\varphi + \beta)\, d\varphi\, dl\,. \tag{25a}$$

10. Wir wollen nun die gewonnenen Gesichtspunkte dazu verwenden, um einige Schlüsse über den Druck auf absorbierende und emittierende, bewegte, schwarze Flächen zu ziehen. Wir betrachten also die bewegte Ebene f (Fig. 2) als schwarz. Die umgebende Strahlung ist im absoluten Strahlengange durch $i \sin\varphi\, d\varphi\, dl$ gegeben. Auf f fällt in der Zeiteinheit die Strahlung $i' \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl$ (wo i' und ψ durch (22) und (16) gegeben ist). Diese Strahlung kann aber nicht ganz von f absorbiert, d. h. in Wärme verwandelt werden, denn sie leistet in der Zeiteinheit die Druckarbeit $w p_n$. Es kann also nur

$$i' \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl - w p_n$$

oder entsprechend (26);

$$i' \sin\psi \cos\psi \cos\alpha \frac{c'}{c}\, d\psi\, dl$$

absorbiert werden.

Betrachten wir f dagegen als emittierend, und ist wieder $i_1' \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl$ die in der Zeiteinheit ausgesandte (totale) relative Strahlung, so beachten wir, daß diese Strahlung in der Zeiteinheit die Arbeit $w p_{n,1}$ leistet. Und dieser Arbeitsbetrag kann nirgends anders herrühren, als aus dem Energieinhalt von f. Somit gibt f in Summa in der Zeiteinheit die Energie

$$i_1' \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl + w p_{n,1}$$
$$= i_1' \sin\psi \cos\psi \cos\alpha \frac{c_1'}{c}\, d\psi\, dl$$

ab, wo c_1' die relative Geschwindigkeit des emittierten Strahles, also

$$c_1' = c\,(\beta \cos\psi + \cos\alpha) \tag{20a}$$

ist. Schreiben wir die gesamte in der Zeiteinheit von f aufgenommene, resp. abgegebene Energie in der Form

$$i_0 \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl$$

resp.

$$i_{0,1} \sin\psi \cos\psi\, d\psi\, dl, \tag{28}$$

so ist

$$i_0 = i' \cos\alpha \frac{c'}{c}\,; \quad i_{0,1} = i_1' \cos\alpha \frac{c_1'}{c}\,.$$

Man könnte die Größen i_0 und $i_{0,1}$ die wahre Strahlungsintensität nennen — im Gegensatze zur totalen relativen Strahlungsintensität i' resp. i_1'. Man hat dann zu beachten, daß (28) die gesamte von f infolge der Strahlung abgegebene Energie ist, die aber nicht ganz als Strahlungsenergie, sondern eben zum Teil auch als Arbeit zum Vorschein kommt.

Es hat natürlich gar keine Schwierigkeit dieselben Beziehungen aufzustellen, falls sich f in der entgegengesetzten Richtung bewegt.

Ob die wahre (relative) Strahlung eines bewegten Körpers von der Geschwindigkeit der Translation abhängt, ist eine zur Zeit noch offene Frage; jedenfalls kann diese Abhängigkeit nur durch Größen von der Ordnung β^2 gegeben sein. Doch ist hier nicht der Platz auf dieses Problem näher einzugehen.

11. Wir wollen nun den Druck des Lichtes auf einen bewegten Spiegel berechnen. Wir müssen uns dazu vor allem über die Reflexion an demselben klar werden. Sei der Spiegel senkrecht zur Z-Achse orientiert und bewege er sich gleichfalls in der positiven Z-Richtung. Seine Oberfläche ist also durch die Gleichung $z = w\,t$ gegeben. Die einfallende Welle schreite in demselben Sinne fort; wir haben also wieder den durch Fig. 2 schematisch gegebenen Fall.

Die [1]) Erregungskomponenten in der einfallenden Welle seien durch Ausdrücke von der Form

$$A \cos \nu\,(x \sin \varphi \cos l + y \sin \varphi \sin l + z \cos \varphi - ct)$$

gegeben; dann ist also ν der Schwingungszahl proportional und φ ist der Einfallswinkel (im absoluten Strahlengange), während l das Azimut der Strahlenrichtung bezüglich der Z-Achse angibt.

Die reflektierte Welle sei durch

$$A_1 \cos \nu_1\,(x \sin \varphi_1 \cos l_1 + y \sin \varphi_1 \sin l_1 - z \cos \varphi_1 - ct)$$

gegeben, wo dann φ_1 der Reflexionswinkel ist. Wenn wir nun annehmen, daß an der Oberfläche des Spiegels irgendwelche Bedingung vorgeschrieben ist, welche die Lichtvektoren der einfallenden und reflektierten Welle in Beziehung setzt, so ist die Erfüllung derselben nicht anders möglich, als wenn für alle Punkte der Ebene des Spiegels das Argument der trigonometrischen Funktion für beide Wellen denselben Wert hat; es muß also für $z = w\,t$

$$\begin{aligned} &\nu\,(x \sin \varphi \cos l + y \sin \varphi \sin l + z \cos \varphi - ct) \\ &= \nu_1\,(x \sin \varphi_1 \cos l_1 + y \sin \varphi_1 \sin l_1 - z \cos \varphi_1 - ct) \end{aligned}$$

sein; und zwar für alle Werte von x, y und t; daraus folgt:

$$\begin{aligned} \nu \sin \varphi \cos l &= \nu_1 \sin \varphi_1 \cos l_1\,, \\ \nu \sin \varphi \sin l &= \nu_1 \sin \varphi_1 \sin l_1\,, \\ \nu\,(w \cos \varphi - c) &= \nu_1\,(-w \cos \varphi_1 - c) \end{aligned}$$

oder

$$l = l_1\,, \tag{29}$$

1) Die hier gegebene Methode ist die Verallgemeinerung eines Gedenkens von Larmor (l. c. 8 und 9); vergl. Hasenöhrl l. c. 28.

$$\nu \sin \varphi = \nu_1 \sin \varphi_1 ,$$
$$\nu (1 - \beta \cos \varphi) = \nu_1 (1 + \beta \cos \varphi_1) .$$

Die erste Gleichung besagt, daß einfallender Strahl, reflektierter Strahl und das Lot in einer Ebene liegen; die zwei letzten können wir in der Form

$$\frac{\sin \varphi}{1 - \beta \cos \varphi} = \frac{\sin \varphi_1}{1 + \beta \cos \varphi_1} \tag{30}$$

und

$$\frac{\nu}{\nu_1} = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi} = \frac{1 + \beta \cos \varphi_1}{1 - \beta \cos \varphi} \tag{30a}$$

schreiben, welche das Reflexionsgesetz und den Dopplereffekt ausdrücken.

Aus (30) ergibt sich ferner

$$\sin \varphi_1 = \frac{\sin \varphi (1 - \beta^2)}{1 + \beta^2 - 2 \beta \cos \varphi} ; \; \cos \varphi_1 = \frac{(1 + \beta^2) \cos \varphi - 2 \beta}{1 + \beta^2 - 2 \beta \cos \varphi} , \tag{31}$$

und daraus die weitere Relation

$$\frac{\cos \varphi - \beta}{\cos \varphi_1 + \beta} = \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi_1} . \tag{32}$$

Führen wir statt φ den Winkel ψ mit Hilfe der Gleichungen (16) ff. ein; statt φ_1 den Winkel ψ_1 mit Hilfe derselben Gleichungen, in denen nur das Vorzeichen von β zu verkehren ist, so werden die Gleichungen (30) und (30a):

$$\frac{\sin \psi}{\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2 \psi}} = \frac{\sin \psi_1}{\sqrt{1 - \beta^2 \sin^2 \psi_1}} ,$$
$$\frac{\nu}{\nu_1} = \frac{c_1' \sin \psi_1}{c' \sin \psi} .$$

Aus diesen Gleichungen folgt weiter:

$$\psi = \psi_1 , \tag{33}$$

$$\frac{\nu}{\nu_1} = \frac{c_1'}{c'} = \frac{\beta \cos \psi + \cos \alpha}{- \beta \cos \psi + \cos \alpha} . \tag{34}$$

Deren erste besagt, im Verein mit (29), daß bei der Reflexion an einem bewegten Spiegel das gewöhnliche Reflexionsgesetz für die relative Strahlenrichtung gilt[1]), während die zweite den Dopplereffekt in seiner Abhängigkeit von der relativen Strahlenrichtung angibt.

12. Wenn Strahlung auf einen bewegten Spiegel fällt, so wird

1) Dieser Satz gilt nur bei Bewegung des Spiegels in der Richtung seiner Normale (oder auch senkrecht dazu); für beliebige Bewegungsrichtung ist der Satz nur in erster Näherung richtig.

von derselben, wie auch von der reflektierten Strahlung Arbeit geleistet, wenn sich der Spiegel so bewegt, daß er vor der auffallenden Strahlung zurückweicht; bewegt er sich dagegen der auffallenden Strahlung entgegen, so muß von außen her Arbeit gegen die Strahlung geleistet werden. Das Äquivalent ist wohl nirgends anders als in einem Minus oder Plus der reflektierten Strahlung zu suchen. Wir können daher sagen, der Überschuß der auffallenden über die reflektierte Strahlung ist gleich der Arbeit der Strahlung bei der Reflexion. Es handelt sich hier offenbar um die Menge der strahlenden Energie, welche den Spiegel faktisch trifft und verläßt — und diese ist durch die relative Strahlung gegeben.

Indem wir wieder den Index 1 für die reflektierte Strahlung verwenden, ist der Überschuß der auffallenden über die reflektierte Strahlung durch

$$(i' - i_1') \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dl = w P_n \qquad (35)$$

gegeben; derselbe muß ja gleich sein der Arbeit des Strahlungsdruckes per Zeiteinheit, also gleich $w P_n$, wenn wir die Normalkomponente des gesamten Druckes auf den Spiegel mit P_n bezeichnen; dieser letztere ist aber auch durch die Formeln (26) und (26a) ausdrückbar; es ist ja:

$$P_n = p_n + p_{n1} = i' \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dl \frac{1}{c} (\beta \sin^2\psi + \cos\psi \cos\alpha)$$
$$+ i_1' \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dl \frac{1}{c} (-\beta \sin^2\psi + \cos\psi \cos\alpha),$$

(ψ hat je nach dem früheren für den reflektierten Strahl denselben Wert, wie für den einfallenden).

Setzen wir diesen Wert von P_n in (35) ein, so wird nach einfacher Reduktion:

$$i_1' = i' \frac{\cos\alpha - \beta\cos\psi}{\cos\alpha + \beta\cos\psi}$$

oder

$$i_1' = i' \frac{c'}{c_1'}. \qquad (36)$$

Die Intensitäten der relativen Strahlung des einfallenden und reflektierten Lichtes verhalten sich umgekehrt wie die zugehörigen relativen Geschwindigkeiten. Und zwar gilt dieser Satz in gleicher Weise, ob der Spiegel vor der einfallenden Strahlung zurückweicht, oder ihr entgegenkommt.

Benützen wir ferner (22) und die analoge Gleichung

$$i_1' = i_1 \frac{c_1'^3}{c^3 \cos\alpha}$$

und beachten, daß $\cos\alpha$ für beide Strahlen denselben Wert hat, so ergibt sich weiter

$$\frac{i}{i_1} = \frac{i'}{i_1'}\left(\frac{c_1'}{c'}\right)^3$$

oder

$$\frac{i}{i_1} = \left(\frac{c_1'}{c'}\right)^4 \tag{37}$$

als Verhältnis der absoluten Strahlungsintensitäten des einfallenden und reflektierten Strahles.

Wir können nun natürlich auch den Wert von P durch i' ausdrücken, es ist

$$w\,P_n = \sin\psi\cos\psi\, i'\left(1 - \frac{c'}{c_1'}\right) d\psi\, dl$$

oder

$$P_n = 2\,\frac{i'}{c_1'}\sin\psi\cos^2\psi\, d\psi\, dl. \tag{38}$$

Wollen wir wieder die absolute Intensität und Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Strahlung verwenden, so ist nach (22), (16) und (21)

$$P_n = 2\,\frac{i\sin\varphi\, d\varphi\, dl}{c}\,\frac{(\cos\varphi - \beta)^2}{1 - \beta^2}. \tag{39}$$

Der gesamte tangentielle Druck ist

$$P_t = p_t - p_{t,1},$$

da ja die beiden Komponenten desselben einander entgegenwirken; setzt man für i_1' seinen Wert in (27a) ein, und bildet die Differenz von (27) und (27a) so ergibt sich

$$P_t = 0.$$

Bei der Reflexion an einem bewegten vollkommenen Spiegel tritt also nur ein Normaldruck auf.

13. In der vorgetragenen Ableitung der Gesetze der Reflexion an einem bewegten Spiegel ist außer den Grundsätzen der Lorentzschen Theorie auch die Gültigkeit des Huyghensschen Prinzips für die Konstruktion der Richtung des reflektierten Strahles vorausgesetzt. Obwohl diese letztere Annahme sehr plausibel ist, ist es doch wünschenswert, den entsprechenden Ausdruck direkt aus den Grenzbedingungen der Theorie abzuleiten.

Außerdem werden wir dadurch instand gesetzt, den Lichtdruck auf den bewegten Spiegel streng abzuleiten. Unsere bisherige Schlußweise leidet ja an demselben Mangel, den wir bereits bei Besprechung der

Maxwellschen Theorie (§ 3) hervorhoben. So wie die Maxwellschen Spannungen, so ist ja auch die Bewegungsgröße eine quadratische Funktion der Erregungskomponenten, und es ist von vornherein nicht einzusehen, daß allein die Bewegungsgrößen der beiden Strahlen jede für sich in Betracht kommen. Herr Abraham hat hier den Weg angegeben. Er leitet[1]) ab, daß an der Oberfläche des bewegten Spiegels die tangentiellen Komponenten des Vektors ($\mathfrak{d}' =$) $\mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{w} \cdot \mathfrak{h}]$ und die normalen Komponente des Vektors $\mathfrak{h}$ verschwinden müssen; nehmen wir also an, daß der Spiegel senkrecht zur Z-Achse orientiert ist und sich in der Richtung seiner Normalen, so wie in Fig. 2 angegeben, bewegt, so ist an seiner Oberfläche

$$\mathfrak{h}_z = 0 \tag{40}$$

und

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{d}_x' =)\ \mathfrak{d}_x - \beta\,\mathfrak{h}_y = 0\,,\\ (\mathfrak{d}_y' =)\ \mathfrak{d}_y + \beta\,\mathfrak{h}_x = 0\,,\end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Nun benutzen wir den ursprünglichen Ausdruck für die ponderomotorische Kraft nach der Lorentzschen Theorie (Gl. (12) u. (13)). Unter σ[2]) verstehen wir eine Fläche, die mit dem Spiegel verbunden ist (also dessen Bewegungen mitmacht) und die der Oberfläche desselben unendlich nahe, aber noch ganz im Äther liegt. Unter σ' verstehen wir eine feststehende Fläche, die mit σ in dem betrachteten Augenblick zusammenfällt. Dann ist die gesamte ponderomotorische Kraft durch

$$\mathfrak{F}_x = \int X_n\, d\sigma - \frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\int\limits_{\sigma'} \mathfrak{S}_x\, dS \quad \text{usw.}$$

gegeben; wofür sich auch

$$\mathfrak{F}_x = \int X_n\, d\sigma - \frac{d}{c^2\, dt}\frac{1}{}\int\limits_{\sigma} \mathfrak{S}_x\, dS + \frac{1}{c^2}\int \mathfrak{w}_n \mathfrak{S}_x\, d\sigma$$

schreiben läßt. (Die an die Raumintegrale angefügten Indizes σ und σ' bedeuten, daß dieselben über den von σ resp. σ' umschlossenen Raum zu erstrecken sind.) Da es sich nur um den Mittelwert der Kraft in einem Zeitraum, der gegen die Periode der Lichtschwingungen groß ist, handelt, fällt der zweite Summand fort. Setzen wir noch für die Spannungskomponente X_n und für $\mathfrak{S}_x$ ihren Wert ein, so wirkt per Flächeneinheit die Kraft, deren Komponenten

1) l. c. 25, S. 263.

2) Vergl. Enzykl. d. math. Wissensch. V, 2, S. 269.

$$\mathfrak{F}_x = \frac{1}{2}\{2\mathfrak{d}_x\mathfrak{d}_n - \mathfrak{d}^2\cos(nx) + 2\mathfrak{h}_x\mathfrak{h}_n - \mathfrak{h}^2\cos(nx)\}$$
$$+\frac{\mathfrak{w}_n}{c}(\mathfrak{d}_y\mathfrak{h}_z - \mathfrak{d}_z\mathfrak{h}_y)$$

usw. sind. Da wir nun $\cos(nx) = \cos(ny) = 0$; $\cos(nz) = -1$; ferner $\mathfrak{w}_n = -\mathfrak{w}_z = -\beta c$; $\mathfrak{w}_x = \mathfrak{w}_y = 0$ zu setzen haben, wird $\mathfrak{d}_n = -\mathfrak{d}_z$; $\mathfrak{h}_n = -\mathfrak{h}_z$ und wir haben:

$$\mathfrak{F}_x = -\frac{1}{2}(2\mathfrak{d}_x\mathfrak{d}_z + 2\mathfrak{h}_x\mathfrak{h}_z) - \beta(\mathfrak{d}_y\mathfrak{h}_z - \mathfrak{d}_z\mathfrak{h}_y),$$

$$\mathfrak{F}_y = -\frac{1}{2}(2\mathfrak{d}_y\mathfrak{d}_z + 2\mathfrak{h}_y\mathfrak{h}_z) - \beta(\mathfrak{d}_z\mathfrak{h}_x - \mathfrak{d}_x\mathfrak{h}_z),$$

$$\mathfrak{F}_z = -\frac{1}{2}(2\mathfrak{d}_z^2 - \mathfrak{d}^2 + 2\mathfrak{h}_z^2 - \mathfrak{h}^2) - \beta(\mathfrak{d}_x\mathfrak{h}_y - \mathfrak{d}_y\mathfrak{h}_x).$$

(Wir bemerken, daß man aus diesen Ausdrücken sofort die in § 9 auf anderem Wege erhaltenen Gleichungen ableiten kann. Betrachten wir einen einzelnen Strahl, der etwa durch die Gleichungen (43) gegeben sein mag; setzen wir diese Werte der Erregungskomponenten in die obigen Ausdrücke ein, so ergibt sich nach einfacher Transformation (der Index 0 kann hier wegbleiben):

$$\mathfrak{F}_x = \mathfrak{A}^2 \sin\varphi(\cos\varphi - \beta),$$
$$\mathfrak{F}_y = 0,$$
$$\mathfrak{F}_z = \mathfrak{A}^2 \cos\varphi(\cos\varphi - \beta).$$

Da wir nun $\mathfrak{A}^2 = W$ zu setzen haben, wo W die Energiedichte ist, erkennen wir die Identität dieser Werte mit den in (24) und (25) angegebenen, da ja dort $W = \frac{i \sin\varphi d\varphi dl}{c}$ zu setzen ist.)

Beachtet man die Gleichungen (40) und (41), so erkennt man, daß

$$\mathfrak{F}_x = \mathfrak{F}_y = 0,$$
$$\mathfrak{F}_z = \frac{1}{2}(\mathfrak{h}^2 - \mathfrak{d}^2).$$

Die tangentiellen Kraftkomponenten verschwinden also. Die Kraft $\mathfrak{F}_z$ wirkt in der Richtung der Spiegelnormale; der Druck ist also

$$P = \mathfrak{F}_z = \frac{1}{2}(\mathfrak{h}^2 - \mathfrak{d}^2). \tag{42}$$

Aus dem Bestehen der Gleichungen (40) und (41) folgt, genau wie aus den allgemeinen Betrachtungen des § 11, das durch die Gleichungen (29) bis (34) gegebene Reflexionsgesetz. Da die beiden Strahlen in einer Ebene mit dem Lot liegen, können wir sie durch die folgenden, den Gleichungen (5) und (11) analogen Ausdrücke darstellen, wobei die

Indizes 0 und 1 sich auf den einfallenden und den reflektierten Strahl beziehen:

$$\Theta_0 = \nu_0\,(x \sin\varphi_0 + z \cos\varphi_0 - ct),$$
$$\mathfrak{d}_{x,0} = \mathfrak{A}_{x,0}\cdot\cos\Theta_0, \qquad \mathfrak{h}_{x,0} = -\mathfrak{A}_{y,0}\cos\varphi_0\cdot\cos\Theta_0,$$
$$\mathfrak{d}_{y,0} = \mathfrak{A}_{y,0}\cdot\cos\Theta_0, \qquad \mathfrak{h}_{y,0} = (\mathfrak{A}_{x,0}\cos\varphi_0 - \mathfrak{A}_{z,0}\sin\varphi_0)\cdot\cos\Theta_0, \tag{43}$$
$$\mathfrak{d}_{z,0} = \mathfrak{A}_{z,0}\cdot\cos\Theta_0, \qquad \mathfrak{h}_{z,0} = \mathfrak{A}_{y,0}\sin\varphi_0\cdot\cos\Theta_0,$$
$$\mathfrak{A}_{x,0}\sin\varphi_0 + \mathfrak{A}_{z,0}\cos\varphi_0 = 0.$$

resp.:

$$\Theta_1 = \nu_1\,(x \sin\varphi_1 - z \cos\varphi_1 - ct),$$
$$\mathfrak{d}_{x,1} = \mathfrak{A}_{x,1}\,.\cos\Theta_1, \qquad \mathfrak{h}_{x,1} = \mathfrak{A}_{y,1}\cos\varphi_1\cdot\cos\Theta_1,$$
$$\mathfrak{d}_{y,1} = \mathfrak{A}_{y,1}\cdot\cos\Theta_1, \qquad \mathfrak{h}_{y,1} = -(\mathfrak{A}_{x,1}\cos\varphi_1 + \mathfrak{A}_{z,1}\sin\varphi_1)\cdot\cos\Theta_1,$$
$$\mathfrak{d}_{z,1} = \mathfrak{A}_{z,1}\cdot\cos\Theta_1, \qquad \mathfrak{h}_{z,1} = \mathfrak{A}_{y,1}\sin\varphi_1\cdot\cos\Theta_1,$$
$$\mathfrak{A}_{x,1}\sin\varphi_1 + \mathfrak{A}_{z,1}\cos\varphi_1 = 0.$$

Setzen wir nun in die Gleichungen (40) und (41) $\mathfrak{d}_x = \mathfrak{d}_{x,0} + \mathfrak{d}_{x,1}$ usw. ein und berücksichtigen, daß an der Oberfläche des Spiegels $\Theta_0 = \Theta_1$ ist; transformieren wir ferner die erhaltenen Gleichungen mit Hilfe der Gleichungen (29) bis (34), so erhalten wir die Beziehungen:

$$\mathfrak{A}_{x,0}\,\mathrm{tg}\,\varphi_0 + \mathfrak{A}_{x,1}\,\mathrm{tg}\,\varphi_1 = 0,$$
$$\mathfrak{A}_{y,0}\sin\varphi_0 + \mathfrak{A}_{y,1}\sin\varphi_1 = 0,$$
$$\mathfrak{A}_{z,0} - \mathfrak{A}_{z,1} = 0.$$

(Bei einem ruhenden Spiegel ist $\varphi_0 = \varphi_1$, und es reduzieren sich die Gleichungen auf bekannte Beziehungen.)

Wir erhalten also für die Komponenten der Erregungen an der Spiegeloberfläche:

$$\mathfrak{d}_x = \mathfrak{A}_{x,0}\left(1 - \frac{\mathrm{tg}\,\varphi_0}{\mathrm{tg}\,\varphi_1}\right)\cdot\cos\Theta_0, \quad \mathfrak{h}_x = -\mathfrak{A}_{y,0}\cos\varphi_0\left(1 + \frac{\mathrm{tg}\,\varphi_0}{\mathrm{tg}\,\varphi_1}\right)\cdot\cos\Theta_0,$$
$$\mathfrak{d}_y = \mathfrak{A}_{y,0}\left(1 - \frac{\sin\varphi_0}{\sin\varphi_1}\right)\cdot\cos\Theta_0, \quad \mathfrak{h}_y = \mathfrak{A}_{x,0}\frac{1}{\cos\varphi_0}\left(1 + \frac{\sin\varphi_0}{\sin\varphi_1}\right)\cdot\cos\Theta_0,$$
$$\mathfrak{d}_z = 2\mathfrak{A}_{z,0}\cdot\cos\Theta_0, \qquad \mathfrak{h}_z = 0.$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (42) ein, so erhalten wir nach einigen Transformationen, bei denen insbesondere die Gleichungen (31) zu benutzen sind

$$P = \frac{2(\cos\varphi_0 - \beta)^2}{1-\beta^2}\,(\mathfrak{A}_x^2 + \mathfrak{A}_y^2 + \mathfrak{A}_z^2)\cos^2\Theta_0$$

oder

$$P = \frac{2(\cos\varphi_0 - \beta)^2}{1-\beta^2}\,W_0, \tag{44}$$

wenn wir unter W_0 die Dichte der Energie der einfallenden Welle verstehen, in voller Übereinstimmung mit Gleichung (39).

Wenn die Strahlung senkrecht auf den Spiegel einfällt, so ergibt sich dieses Resultat sehr einfach. Es ist ja dann wegen der Transversalität der Wellen $\mathfrak{d}_z = 0$, und aus (40) und (41) ergibt sich

$$\mathfrak{d}^2 = \beta^2 \mathfrak{h}^2,$$

also

$$P = \frac{1}{2} \mathfrak{h}^2 (1 - \beta^2).$$

Die gesamte Energiedichte ist dagegen

$$W = \frac{1}{2} (\mathfrak{h}^2 + \mathfrak{d}^2) = \frac{1}{2} \mathfrak{h}^2 (1 + \beta^2),$$

woraus

$$P = W \frac{1 - \beta^2}{1 + \beta^2}$$

folgt.

Hier ergeben sich auch einfache Beziehungen zwischen den Energiedichten der einfallenden und reflektierten Welle, die wir mit W_0 und W_1 bezeichnen. Es ist nämlich

$$W_1 = W_0 \left(\frac{1 - \beta}{1 + \beta}\right)^2, \tag{45}$$

woraus sich ferner

$$W = W_0 + W_1$$

ergibt (s. M. Abraham l. c. 25, S. 268). Diese einfache Beziehung, daß die Gesamtdichte gleich ist der Summe aus den Dichten der beiden Wellen, gilt jedoch nur für den Fall senkrechter Inzidenz. Ferner heben wir nochmals hervor, daß der Druck auf einen bewegten Spiegel nicht gleich ist der gesamten Energiedichte an seiner Oberfläche.

C.

14. Im vorhergehenden haben wir zur Berechnung des Lichtdrucks stets die Darstellung der ponderomotorischen Kräfte durch Spannungen benützt (zu denen nach der Lorentzschen Theorie noch die Kraft $\mathfrak{F}_2$ dazu kam). Diese Spannungen sind natürlich gewissen, auf das Volumelement wirksamen Kräften äquivalent. Man kann daher den Lichtdruck auch aus diesen berechnen; mathematisch sind die zwei Methoden identisch, vom physikalischen Standpunkte dagegen liefert uns jede eine eigene Anschauungsweise. Wir wollen daher auch diese letztere Methode, und zwar zuerst von den Hertzschen Gleichungen ausgehend, hier in Kürze besprechen:

Nach Hertz wirkt auf das Volumelement eines beliebigen Körpers die Kraft:

$$\mathfrak{F}_x = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z};$$

setzen wir für X_x usw. ihre Werte aus (1) ein, so wird

$$\mathfrak{F}_x = \mathfrak{E}_x \operatorname{div} \mathfrak{D} - \frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\varepsilon}{c}\left[\mathfrak{E} \cdot \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}\right]$$
$$+ \mathfrak{H}_x \operatorname{div} \mathfrak{B} - \frac{1}{2}\mathfrak{H}^2 \frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{\mu}{c}[\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{E}].$$

Betrachten wir jetzt die durch die Ausdrücke

$$\frac{1}{c}\mathfrak{E}_x = -\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z}; \qquad \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z = 0,$$
$$-\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{B}_y}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z}; \qquad \mathfrak{B}_x = \mathfrak{B}_z = 0$$

gegebene linearpolarisierte Welle, so wirkt auf die Schichte des betrachteten Mediums zwischen z_1 und z_2, wenn dasselbe homogen ist, die Kraft

$$\int\limits_{z_1}^{z_2} \mathfrak{F}_z\, dz = \frac{1}{c}\int\limits_{z_1}^{z_2}\left(\varepsilon \mathfrak{E}_x \frac{\partial \mathfrak{B}_y}{\partial t} + \mu \mathfrak{H}_y \mathfrak{E}_x\right) dz = -\int\limits_{z_1}^{z_2} dz \left(\varepsilon \mathfrak{E}_x \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} + \mu \mathfrak{H}_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z}\right)$$
$$= -\left|\frac{1}{2}\left(\varepsilon \mathfrak{E}^2 + \mu \mathfrak{H}^2\right)\right|_{z_1}^{z_2} = W_1 - W_2.$$

Die gesamte Kraft ist also gleich der Differenz der Energiedichten an der Ein- und Austrittsstelle, oder gleich der in der Zeiteinheit von der betrachteten Schichte absorbierten Energie, dividiert durch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Wir sehen also, daß die Kraft des Lichtes auf ein beliebiges Medium wesentlich durch die Absorption bedingt ist, worauf **Larmor** (l. c. 7 u. 10) besonders aufmerksam macht.

Nehmen wir an, daß die Schichte die ganze Strahlung absorbiert, so ist $W_2 = 0$ und die Kraft wird gleich W_1. Wollen wir nun die Kraft des auffallenden Lichtes auf einen Körper berechnen, der im Äther liegt und nichts von der auffallenden Strahlung hindurchläßt, so beachten wir, daß W_1 gleich ist der Energiedichte an der Grenzebene, aber im Innern des Körpers. Außer der oben für den homogenen Körper berechneten Wirkung kommt aber noch an der Diskontinuitätsfläche die Kraft

$$-\frac{1}{2}\mathfrak{E}^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} - \frac{1}{2}\mathfrak{H}^2 \frac{\partial \mu}{\partial z}$$

in Betracht. Ist die Trennungsebene senkrecht zur Z-Achse, haben wir also senkrechte Inzidenz, so ist $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ in der Grenzschichte kontinuierlich, und es gibt der obige Ausdruck über letztere integriert den Beitrag zur Kraft

$$-\frac{1}{2}\mathfrak{E}^2(\varepsilon-1)-\frac{1}{2}\mathfrak{H}^2(\mu-1),$$

da ja ε und μ im Äther den Wert 1 haben. Die gesamte Kraft ist dann:

$$W_1-\frac{1}{2}\mathfrak{E}^2(\varepsilon-1)-\frac{1}{2}\mathfrak{H}^2(\mu-1)=\frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2+\mathfrak{H}^2),$$

also gleich der Energie der einfallenden Welle, was natürlich mit dem in Kapitel A gefundenen Resultat übereinstimmt.

(Die vorstehende Methode ist im Anschluß an J. J. Thomson[1]) von Lord Rayleigh angegeben worden [l. c. 11]. Doch nimmt letzterer für die Kraft den Wert $-\frac{1}{c}[\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{C}]$ an, was dasselbe Resultat liefert wie bei uns $-\frac{\mu}{c}[\mathfrak{H}\cdot\mathfrak{C}]-\frac{1}{2}\mathfrak{H}^2\frac{\partial\mu}{\partial z}$. Die „Hertzsche" Kraft $\frac{\varepsilon}{c}\left[\mathfrak{E}\cdot\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t}\right]$ berücksichtigt Lord Rayleigh nicht. Er erhält daher auch für die Kraft im letztbehandelten Falle nur $\frac{1}{2}\mathfrak{H}^2$[2]) an Stelle des hier angegebenen $\frac{1}{2}(\mathfrak{H}^2+\mathfrak{E}^2)$. Lord Rayleigh bezeichnet jedoch auch dieses Resultat als in Übereinstimmung mit dem Maxwellschen Satz, was dem Verf. unverständlich ist.)

Die ponderomotorischen Kräfte der Lorentzschen Theorie sind im Falle rein periodischer Vorgänge mit den Hertzschen Ausdrücken identisch; also könnten die eben vorgetragenen Überlegungen gerade so nach der Lorentzschen Theorie durchgeführt werden.

Wir gewinnen also einen neuen Gesichtspunkt, wie man sich das Zustandekommen des Lichtdrucks vorstellen kann. Betrachten wir z. B. einen vollkommenen Spiegel, den wir uns nach der elektromagnetischen Lichttheorie unendlich gut leitend zu denken haben. Das auffallende Licht induziert in einer unendlich dünnen Grenzschichte elektrische und magnetische Ströme, welche das äußere Feld im Innern des Leiters

---

1) Elements of the mathematical theory of electricity and magnetism. Cambridge 1895, § 241.

2) In der dort gebrauchten Bezeichnungsweise $\frac{1}{8\pi}\mathfrak{H}^2=\frac{1}{16\pi}\mathfrak{H}^2$ Maximum.

vollständig kompensieren. Auf diese wirkt die magnetische resp. elektrische Kraft des Lichtstrahles, und zwar senkrecht auf beide, also in der Richtung der Fortpflanzung des Strahles.

15. Larmor (l. c. 7, S. 130) entnimmt seiner Theorie, die sich in vielen Punkten mit der von H. A. Lorentz deckt, als Wert für die ponderomotorische Kraft den Ausdruck:

$$\frac{1}{c}\,[(\mathfrak{C} - \dot{\mathfrak{E}}) \cdot \mathfrak{H}];$$

wir können dafür auch setzen:

$$\frac{1}{c}\,[\mathfrak{C} \cdot \mathfrak{H}] - \frac{1}{c}\,[\dot{\mathfrak{E}} \cdot \mathfrak{H}] - \frac{1}{c}\,[\mathfrak{E} \cdot \dot{\mathfrak{H}}] + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{E} \cdot \dot{\mathfrak{H}}]$$

$$= -\frac{1}{c}\,[\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{C}] + \frac{1}{c}\,[\mathfrak{E} \cdot \dot{\mathfrak{H}}] - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}[\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{H}].$$

Das letzte Glied verschwindet, wenn man nur den zeitlichen Mittelwert der Kraft sucht. Wendet man nun diesen Ausdruck auf denselben Fall an, den wir gerade früher behandelt haben, so erhalten wir wieder:

$$\int_{z_1}^{z_2} \mathfrak{F}_z\,dz = \frac{1}{c}\int_{z_1}^{z_2}\left(\mathfrak{E}_x \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} + \mathfrak{H}_y \mathfrak{C}_x\right) dz = -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mu}\,\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2\right)\Bigg|_{z_1}^{z_2}.$$

Da $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ an der Grenzfläche $z =$ konst. kontinuierlich sind, können wir darunter auch die Werte dieser Größen im Äther an der Grenzfläche verstehen. Herrscht in $z = z_2$ elektromagnetische Ruhe, wird also die gesamte Strahlung absorbiert, so ist die gesamte Kraft:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\mu}\,\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2\right).$$

(Unter μ ist natürlich der Wert dieser Konstante im Innern des absorbierenden Körpers zu verstehen.)

Im Gegensatze zu den früher vorgetragenen Theorien sollte also der Druck auf einen absorbierenden Körper nicht allein von der auffallenden Energiemenge, sondern auch von der Permeabilität des letzteren abhängig sein.

Ist letztere gleich 1, so verschwindet diese Differenz der Resultate. Unter Beschränkung auf diesen Fall hat Havelock (l. c. 20) von den Larmorschen Ausdrücken ausgehend auch den Fall schiefer Inzidenz behandelt und gelangt natürlich für diesen Fall zu dem von uns in Kapitel A statuierten Resultate.

16. Poynting geht bei seinen Studien über den Druck des Lichtes (l. c. 21) vom folgenden Satze aus, den ich in beinahe wörtlicher Über-

setzung folgen lasse: Wir können ein Strahlenbündel als einen Strom von Bewegungsgröße (momentum) auffassen, deren Richtung mit der Achse des Bündels übereinstimmt. Ist W die Energiedichte, c die Geschwindigkeit der Strahlen, so ist die Dichte der Bewegungsgröße W/c. Wenn eine Fläche Strahlung emittiert resp. absorbiert, so verliert resp. gewinnt sie damit auch Bewegungsgröße. Die Kraft auf die Fläche ist gleich der von derselben gewonnenen Bewegungsgröße.

Wenn die Fläche ruht, ist diese Auffassungsweise durch die Resultate der Maxwellschen Theorie, auf die sich der Verf. stützt, gerechtfertigt. Poynting wendet sie jedoch auch auf bewegte Körper an. Wir sahen früher, daß die Lorentzsche Theorie auch für bewegte Körper zu diesem Resultate führt. Da aber Poynting die letztere nicht einmal erwähnt, sondern den obigen Satz gleichsam als Prinzip hinstellt, sind seine Betrachtungen, wie auch Larmor (l. c. 10, S. 590) bemerkt, „naturally somewhat uncertain".

Sehr originell ist die Methode, durch welche Poynting an anderer Stelle den Druck auf eine bewegte Fläche berechnet (l. c. 21, S. 551): Es bewege sich die strahlende Fläche A mit der Geschwindigkeit w gegen die (ruhende) absorbierende Fläche B, welche, ebenso wie die Umgebung, auf der Temperatur 0^0 A sein soll. Wir betrachten ein paralleles Strahlenbündel, das von A senkrecht emittiert wird; sei W die Energiedichte desselben, wenn A ruht; W', wenn A in Bewegung ist. Der Druck auf A ist $p = W$, wenn A ruht; er sei p', wenn A sich bewegt. Die bewegte Fläche A entsendet also per Sekunde die Bewegungsgröße p'; dieselbe fällt endlich auf B. Wir setzen nun A in einem bestimmten Moment in Bewegung und lassen in demselben Augenblick der Ausstrahlung dieser Fläche freien Raum; es lege A so die Strecke d in der Richtung gegen B zurück und höre dann gleichzeitig auf, sich zu bewegen und Strahlung zu emittieren. Es hat also A während der Zeit d/w Strahlung emittiert und damit auch im ganzen die Bewegungsgröße $p' \cdot d/w$; da B ruht, ist der Druck auf B gleich der per Zeiteinheit empfangenen Bewegungsgröße, also gleich W'. Da aber A der ausgesandten Strahlung nachfolgt, wird B nur während der Zeit $d/w - d/c$ von Strahlung getroffen. „Nehmen wir an, daß die gesamte von B absorbierte Bewegungsgröße der von A ausgesandten gleich ist", so muß

$$p' \cdot \frac{d}{w} = W' \left(\frac{d}{w} - \frac{d}{c} \right), \qquad (46)$$
$$p' = W' \, (1 - \beta)$$

sein. Weiters macht Poynting die Annahme, „daß die Fläche A gleichviel innere Energie per Zeiteinheit in Strahlung verwandelt, ob sie in

Bewegung oder Ruhe ist"; (nach unserer früher gebrauchten Terminologie würden wir sagen: Die wahre relative Ausstrahlung ist von der Bewegung unabhängig), daß aber auch der Betrag wp' mechanischer Energie per Sekunde in Strahlung umgesetzt wird; dann ist also

$$W'(c-w) = Wc + p'w$$

oder

$$W'(1-\beta) = W + \beta \cdot W'(1-\beta).$$

Also wird

$$W' = W(1-\beta)^{-2}$$

und

$$p' = W(1-\beta)^{-1}.$$

Die Gleichung (46) stimmt nun in der Tat mit dem obigen überein, denn setzen wir in (26) $i'\sin\psi d\psi dl = W'c'$, sonst $\psi = 0$, so wird

$$p_n = W'\frac{c'}{c} = W'(1-\beta).$$

Es ist bemerkenswert, daß die zwei Annahmen, die wir in Gänsefüßchen angeführt haben und die wohl erst zu begründen wären, zusammen zu demselben Resultat führen, wie die Lorentzsche Theorie.

Heaviside macht (l. c. 30) in einer kurzen Note über unseren Gegenstand zuerst die Bemerkung, daß es nicht angeht, für den Druck auf einen bewegten Spiegel den Wert der gesamten Energiedichte an der Oberfläche desselben anzunehmen. Durch eine genauere Analyse gelangt er für den Fall senkrechter Inzidenz auf einen vollkommenen Spiegel zum Werte

$$2p_1\frac{v-u}{v+u}.$$

(Gleichung (13) S. 440) für den Druck; in unserer Bezeichnungsweise ist dieser Ausdruck gleich:

$$2W_0\frac{c-w}{c+w},$$

stimmt also vollständig mit unserer Gleichung (44) überein.

17. Larmor hat ferner (l. c. 8 und 9) den Wert des Lichtdrucks auf einen bewegten Spiegel mittelst einer originellen, von der elektromagnetischen Lichttheorie ganz unabhängigen Methode berechnet. Er geht dabei von der Änderung der Wellenlänge nach dem Dopplerschen Prinzip aus; schließt aus der Existenz linearer Beziehungen, die an der Oberfläche des Spiegels erfüllt werden müssen, auf die Gleichheit der Amplituden der einfallenden und reflektierten Schwingungen und kann daraus für jede Wellenbewegung, deren Energiedichte dem Quadrate der Wellenlänge umgekehrt proportional ist, also auch für die Licht-

schwingungen der alten Elastizitätstheorie, den Druck auf eine reflektierende Ebene berechnen.

Betrachten wir einen Strahl, der, wie in Fig. 2 angedeutet, senkrecht auf einen bewegten Spiegel auffällt, so ist das Verhältnis der Wellenlängen der beiden Strahlen nach Gleichung (30a)[1]):

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{\nu_0}{\nu_1} = \frac{1+\beta}{1-\beta}.$$

Daher ist die Energiedichte der reflektierten Welle

$$W_1 = W_0 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_1}\right)^2 = W_0 \left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right)^2.$$

(Vergl. Gleichung (45)). Die Differenz zwischen der in der Zeiteinheit auffallenden und reflektierten Energiemenge ist

$$W_0 c' - W_1 c'_1 = Pw,$$

gleich der Arbeit des Drucks der Strahlung; da $c' = c(1-\beta)$; $c'_1 = c(1+\beta)$ ist, erhalten wir also

$$Pw = W_0 c \left[(1-\beta) - (1+\beta)\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right)^2\right],$$

woraus

$$P = 2 W_0 \frac{1-\beta}{1+\beta}$$

folgt, was mit Gleichung (44) für $\varphi = 0$ ganz übereinstimmt.

D.

18. Soweit wir im vorhergehenden nur eine einzelne Lichtwelle (sowie die derselben entsprechende reflektierte Welle) betrachteten, waren unsere Rechnungen exakt. In der Thermodynamik der Strahlung hingegen hat man nicht mit einer einzelnen Welle, sondern mit dem Inbegriff der einzelnen Strahlen zu tun, welche die Hohlraumstrahlung ausmachen. Es ist vornherein nicht einzusehen, wie sich die Druckwirkungen der einzelnen Wellen zusammensetzen werden.[2]) Wenn wir daher im folgenden annehmen werden, daß sich dieselben einfach addieren, so ist das eine neue Hypothese, welche derjenigen ganz analog ist, welche die Energiedichte der Hohlraumstrahlung als Summe der den einzelnen Strahlen entsprechende Energien auffaßt. Da diese Schwierigkeit also nicht dem von uns behandelten Gegenstande eigentümlich ist, wollen wir hier darauf nicht näher eingehen.

---

1) Wir kennzeichnen wieder die einfallende Welle durch den Index 0.

2) Diese Schwierigkeit haben wir stillschweigend übergangen, als wir in § 8 von paralleler Strahlung zur Strahlung $i \sin\varphi\, d\varphi\, dl$ übergingen.

Denken wir uns einen allseitig von vollkommenen Spiegeln abgegrenzten Raum, in dem Strahlungsenergie nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt sei. Und zwar sei $i d\omega$ die Energiemenge, die sich in Richtungen bewegt, welche im elementaren räumlichen Öffnungswinkel $d\omega$ enthalten sind. Die der betrachteten Strahlung entsprechende Energiedichte ist durch $i\, d\omega / c$ gegeben. Die gesamte (mittlere) Dichte ist dann

$$\frac{1}{c}\int d\omega\, i = \frac{4\,\pi i}{c} = W = \frac{4\,e}{c}.$$

Wir bemerken, daß $\pi i = e$ das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers ist, der mit dem betrachteten Hohlraum im Wärmegleichgewicht stehen würde; dessen Temperatur also gleich der Temperatur der betrachteten Hohlraumstrahlung ist. Wir wollen jetzt den Druck der Hohlraumstrahlung auf ein Element df der spiegelnden Begrenzung berechnen. Nehmen wir jetzt die nach innen gezogene Normale des Elementes als Achse für Polarkoordinaten, so übt die durch die Winkel φ, l bestimmte Strahlung also $i \sin \varphi\, d\varphi\, dl$ auf die Flächeneinheit den normalen Druck $2\, \pi i \sin \varphi\, d\varphi\, dl \cdot \cos^2 \varphi / c$ aus. Der gesamte Druck auf das betrachtete Element df ist daher

$$p\, df = \frac{2\, i\, df}{c} \int_0^{2\pi} dl \int_0^{\pi/2} \sin \varphi \cos^2 \varphi\, d\varphi$$

$$= \frac{4\,\pi i}{3\,c}\, df = \frac{W}{3}\, df;$$

und zwar ist das ein senkrechter Druck, da sich die tangentiellen Komponenten, wie man leicht einsieht, gegenseitig aufheben.

Diese Beziehung zwischen der Energie und dem Druck der Hohlraumstrahlung ermöglicht es, die Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers als Funktion der Temperatur darzustellen. Es gelingt dies wie zuerst Boltzmann (l. c. 5) gezeigt hat, durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes. Boltzmann konstruiert einen Kreisprozeß, in dessen einzelnen Phasen das Volumen des Hohlraumes verändert und derselbe mit schwarzen Körpern verschiedener Temperatur in Verbindung gebracht wird. Wie immer, wenn es sich um Anwendung des zweiten Hauptsatzes handelt, ist dieser Weg physikalisch anschaulicher, aber weitläufiger als die Methode, die von der Betrachtung des Entropiedifferentials ausgeht.

Der Kürze wegen wollen wir hier diese zweitgenannte Methode verwenden.

Sei das (gesamte) Emissionsvermögen des schwarzen Körpers

$$e = \varphi(T),$$

worin φ eine (vorläufig unbekannte) Funktion der absoluten Temperatur T ist.

Die in einem Hohlraum vom Volumen v enthaltene Energie (die innere Energie) ist

$$U = vW = v\frac{4e}{c} = v\frac{4}{c}\varphi(T).$$

Also ist das Differential der Entrogie

$$\frac{dU + pdv}{T} = \frac{1}{T}\left[\frac{4}{c}v\varphi'(T)\,dT + dv\left(\frac{4}{c}\varphi(T) + p\right)\right].$$

Dies muß nach dem zweiten Hauptsatze ein vollständiges Differential sein, d. h. es muß

$$\frac{\partial}{\partial v}\frac{4v\varphi'(T)}{cT} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\frac{4}{c}\varphi(T) + p}{T}$$

sein, woraus

$$T\frac{dp}{dT} = p + \frac{4}{c}\varphi(T)$$

folgt. Wenn eine der beiden Größen $\varphi(T)$ oder p bekannt ist, kann mit Hilfe dieser Gleichung die andere bestimmt werden.

Setzen wir nach dem früheren

$$p = \frac{1}{3}W = \frac{4}{3c}\varphi(T),$$

so wird diese Gleichung

$$T\varphi'(T) = 4\varphi(T),$$

woraus sich durch Integration

$$\varphi(T) = \text{Konst. } T^4$$

ergibt, also das von Stefan empirisch aufgestellte Gesetz, das jetzt allgemein das Stefan-Boltzmannsche Gesetz genannt wird.

Wir haben hier für den Druck den Wert genommen, der sich auf den ruhenden Spiegel bezieht; es ist dies natürlich vollkommen berechtigt, da die Anwendung des zweiten Hauptsatzes ohnehin unendlich langsame, reversible Volumenänderungen fordert.

19. Indem W. Wien[1]) auch die Änderung der Wellenlänge bei der Änderung des Volumens in Betracht zog, gelang es ihm, das sogenannte Verschiebungsgesetz abzuleiten. Da dies jedoch nicht un-

1) W. Wien, Berl. Ber. S. 55, 1893 und Wied. Ann. 52, 132, 1894.

mittelbar mit unserem Thema zusammenhängt, genüge dieser Hinweis. Im engen Zusammenhang mit den Ausführungen des Kapitels B ist dagegen die elegante Methode, mittels deren M. Abraham (l. c. 24) das Wiensche und das Stefan-Boltzmannsche Gesetz mit einem Schlage abgeleitet hat, die wir jetzt folgen lassen.

Betrachten wir die Formeln (29) bis (32), so sehen wir, daß dieselben richtig bleiben, wenn gleichzeitig φ mit φ_1, ν mit ν_1 und β mit $-\beta$ vertauscht wird. Auch der Wert des Druckes bleibt gültig, wenn dies geschieht und auch noch i mit i_1 vertauscht wird. (Vergl. Gl. (38); unsere Vertauschung führt ja c' in c_1' über, und da ψ für beide Strahlen denselben Wert hat, erkennen wir aus (36) sofort die Richtigkeit unserer Behauptung). Wir erkennen aus alledem, daß die Reflexion an einem bewegten Spiegel ein im thermodynamischen Sinne reversibler Vorgang ist; in einem Falle wird Arbeit in strahlende Wärme verwandelt, im anderen Falle Wärme in Arbeit.

Setzen wir nun

$$i = H d\nu; \quad i_1 = H_1 \, d\nu_1;$$

es sollen also die Schwingungszahlen der zwei Strahlungen zwischen ν und $\nu + d\nu$, resp. ν_1 und $\nu_1 + d\nu_1$ liegen. H und H_1 nennt man dann die Helligkeiten der zwei Bündel. Bezeichnen wir ferner mit T und T_1 ihre Temperaturen, so verlangt das Kirchhoffsche Gesetz, daß

$$H = f(\nu, T); \quad H_1 = f(\nu_1, T) \tag{47}$$

sei; daß also für beide Strahlenbündel dieselbe universelle Beziehung zwischen H, ν und T gelte.

Es wird nun die Energiemenge i' sin $\psi \, d\psi \, dl \cdot \cos\psi$ in der Zeiteinheit in die Energiemenge i_1' sin $\psi \, d\psi \, dl \cdot \cos\psi$ verwandelt. Da der Vorgang reversibel ist, muß

$$\frac{i' \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dl}{T} = \frac{i_1' \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dl}{T_1}$$

sein, also:

$$\frac{T}{T_1} = \frac{i'}{i_1'} = \frac{c_1'}{c'}. \tag{48}$$

(Diese letzte Gleichung folgt aus (36)).

Nun haben wir ferner die Beziehungen (34):

$$\frac{\nu}{\nu_1} = \frac{d\nu}{d\nu_1} = \frac{c_1'}{c'} \tag{49}$$

und (37):

$$\frac{i}{i_1} = \left(\frac{c_1'}{c'}\right)^4 = \frac{H d\nu}{H_1 d\nu_1},$$

also

$$\frac{H}{H_1} = \left(\frac{c_1'}{c'}\right)^3 \tag{50}$$

Aus (48), (49) und (50) folgt also:

$$\frac{H}{H_1} = \left(\frac{T}{T_1}\right)^3 = \left(\frac{\nu}{\nu_1}\right)^3,$$

woraus man sofort schließen kann, daß die durch (47) definierte Funktion die Form $\nu^3 \cdot g\left(\frac{T}{\nu}\right)$ haben muß; es ist also:

$$H = \nu^3 \cdot g\left(\frac{T}{\nu}\right).$$

Dies ist das Verschiebungsgesetz in der Fassung von M. Planck[1]). Dasselbe enthält auch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz:

$$\int_0^\infty H d\nu = \text{const. } T^4.$$

Das Bemerkenswerte ist eben, daß letzteres nicht zur Ableitung vorausgesetzt werden mußte, sondern sich mit einem Schlage ergibt.

20. Denken wir uns eine spiegelnde Fläche in einem Raume befindlich, welche von nach allen Richtungen gleichmäßig verteilter Strahlung erfüllt ist, so erhalten wir den gesamten auf die Flächeneinheit wirksamen Druck, wenn wir Gleichung (39) über alle möglichen Werte von l und φ integrieren.

Wenn die Fläche mit der Geschwindigkeit $w = \beta c$ in der Richtung ihrer Normalen vor der einfallenden Strahlung zurückweicht, ist der größte zulässige Wert von φ gleich $90^0 - \arc \sin \beta$. Noch stärker geneigte Strahlen können die Fläche gewissermaßen nicht mehr einholen.

Der gesamte Druck wird also gleich

$$\frac{1}{1-\beta^2} \frac{2i}{c} \int_0^{2\pi} dl \int_0^{\pi - \arc \sin \beta} \sin \varphi \, d\varphi \, (\cos \varphi - \beta)^2$$

$$= \frac{4\pi i}{c(1-\beta^2)} \int_\beta^1 dx \, (x-\beta)^2 = \frac{4\pi i}{3c(1-\beta^2)} (1-\beta)^3.$$

Nun sei die Rückseite der Fläche auch spiegelnd; berechnen wir den Druck auf letztere, so haben wir zu beachten, daß dieselbe der Strahlung entgegenkommt; der auf sie wirksame Druck hat also den Wert, der sich aus dem vorigen Ausdruck durch Vertauschung von β

1) M. Plank, Ann. d. Phys. 4, 560, 1901.

mit $-\beta$ ergibt. Bewegt sich daher eine Platte, die auf beiden Seiten vollständig spiegelt, in der Richtung ihrer Normale, in einem mit Strahlung erfüllten Raume, so wirken sich die Kräfte auf beiden Seiten entgegen und die gesamte Wirkung ist in der Richtung der Bewegung gleich:

$$\frac{4\pi i}{3c(1-\beta^2)}\left\{(1-\beta)^3-(1+\beta)^3\right\}.$$

Führen wir wieder die Energiedichte der Strahlung $W = 4\pi i/c$ ein, so wird dieser Ausdruck gleich:

$$-W\frac{2\beta\left(1+\frac{\beta^2}{3}\right)}{1-\beta^2}.$$

Dieser Wert wurde zuerst von M. Abraham (l. c. 25) angegeben. Man kann diese Kraft als Widerstand deuten. Die Existenz derselben wurde zuerst von M. Thiesen (l. c. 16) behauptet. Doch stimmt der Wert, den Thiesen abgeleitet hat, nur in dem in β linearen Gliede mit dem hier gegebenen überein. (Es kommt dies daher, daß Thiesen bei der Reflexion an einem bewegten Spiegel das Reflexionsgesetz für die absolute Strahlenrichtung als gültig annimmt, was wohl ein Versehen ist.)

Ist β klein gegen 1, so ist der Widerstand gleich $-2\beta W$. Derselbe ist so gering, daß er, wenn die Erde als Reflektor aufgefaßt würde, die Jahresdauer nur ganz unmerklich verringern würde. Dagegen muß er auf die Bewegung von Gasmolekülen einen merklichen Einfluß haben. Man wird also die Möglichkeit ungehemmter Bewegungen der letzteren nicht zugeben können. (Thiesen l. c. 16, S. 180).

E.

21. Die prinzipielle Wichtigkeit des Lichtdruckes bewegt Lord Rayleigh (l. c. 12) an einigen Beispielen zu untersuchen, inwieweit mechanische Schwingungen einen Druck ausüben.

So betrachtet er unter anderem eine unendlich lange gespannte Saite, welche transversal schwingt. Durch zwei (bewegliche) Ringe, die der Saite aufgesteckt sind, sollen die Schwingungen auf einen bestimmten Teil der Saite beschränkt sein. (Die Schwingungen werden an den Ringen reflektiert.) Der Ring erfährt einen Druck, der gleich ist der auf der Längeneinheit der Saite enthaltenen Energie.

Auch den Druck der Schallwellen berechnet Lord Rayleigh

und kommt wieder zu dem Resultat, daß der Druck auf eine reflektierende Fläche gleich ist der Energiedichte der Schallbewegung.

Sehr eingehend wird der Druck, den die Schwingungen einer Saite ausüben, von Havelock (l. c. 20) behandelt, der auch im Anschluß daran, wie bereits erwähnt, den Druck der Lichtschwingungen nach der Larmorschen Theorie behandelt.

Es hat daher den Anschein, als ob jede fortschreitende Welle als Träger einer Art Bewegungsgröße aufgefaßt werden könnte, welch letztere dem Betrage nach gleich der Energiedichte ist und nach der Fortpflanzungsrichtung der Welle orientiert ist. (Siehe darüber Poynting l. c. 23).

22. Schon Kepler (1619) versuchte das Verhalten der Kometenschweife im Perihel durch die Wirkung des Lichtdruckes, den ja auch die damals allgemein akzeptierte Emissionstheorie forderte, zu erklären. Diese Ansicht wurde auch von Longomontanus (1622) und Euler (1746) vertreten.[1])

Vom elektromagnetischen Standpunkte ist dieser Frage Arrhenius (l. c. 32) nahegetreten und nach ihm Schwarzschild (l. c. 33). Letzterer berechnet den Lichtdruck auf eine kleine reflektierende Kugel, wobei er auch die Beugung des Lichtes an derselben berücksichtigt. Es handelt sich darum, zu bestimmen, wann die Wirkung des Lichtdruckes der Gravitation das Gleichgewicht hält. Da ersterer der Oberfläche, letztere dem Volumen der Kugel proportional ist, nimmt dieses Verhältnis mit abnehmendem Kugelradius zu; jedoch nicht unbegrenzt, sondern es erreicht eben infolge der Beugung ein Maximum für Kugeln von der Größenordnung der Wellenlänge. Um das Verhalten der gestrecktesten Kometenschweife zu erklären, müßte dieses Verhältnis den Maximalwert 18,5 erreichen können. (Von der Entfernung von der Sonne ist das Verhältnis unabhängig, da ja beide Wirkungen dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional sind.) Schwarzschild gelangt nun zum Resultat, daß, wenn die gesamte Sonnenstrahlung als von der Wellenlänge 0,6 μ angenommen wird und die Dichte der Schweifteilchen $= 1$ ist, daß dann der „Druck des Lichtes gleich ist der Schwerkraft, sobald der Kugeldurchmesser bis auf 2,5 $\lambda = 1{,}5\ \mu$ herabsinkt. Bei weiterer Verkleinerung der Kugel wächst der Druck über die Schwerkraft hinaus, bis er sie bei einem Kugeldurchmesser von 0,3 $\lambda = 0{,}18\ \mu$ um das 18fache übertrifft. Von diesem Maximalwerte sinkt er schnell wieder ab und wird bereits für den Kugeldurchmesser

1) Zitiert nach P. Lebedew, Ann. d. Phys. 6, 434, 1901.

0,12 $\lambda = 0,07\ \mu$ wieder der Schwerkraft gleich, um sich sodann rasch der Null zu nähern." „Ein Überwiegen des Druckes der Strahlung über die Schwerkraft findet also nur für gewisse, zwischen verhältnismäßig engen Grenzen liegende Kugelgrößen (0,07—1,5 μ) statt; innerhalb dieses Bereiches wächst aber der Druck bis auf das 18 fache der Schwerkraft."

Bei dieser Berechnung ist, wie erwähnt, $\lambda = 0,6\ \mu$ angenommen. Zieht man die wirkliche Verteilung der Energie im Sonnenspektrum in Betracht, so sinkt der Maximalwert auf etwa die Hälfte herab. Doch ist in der Berechnung ein gewiß zu geringer Wert der Solarkonstante (2,5) angenommen und kann auch die Dichte der Schweifteilchen leicht kleiner als 1 sein, wodurch wieder das nötige Verhältnis 18,5 erreicht werden kann.

23. Mit ähnlichen Betrachtungen hat sich auch Poynting (l. c. 21, 22) befaßt, ohne jedoch die Beugung des Lichtes mit in Rechnung zu ziehen.

Letzterer hat auch (l. c. 23) interessante Berechnungen über den Widerstand angestellt, den die Erde bei ihrer Bewegung um die Sonne infolge ihrer Ausstrahlung erleidet. (Die Berechnung dieses Widerstandes ist natürlich ganz analog der früher angegebenen Berechnung des Widerstandes eines reflektierenden Körpers in einem von Strahlung erfüllten Raum.)

Die Widerstandskraft ist ca. 2500 kg. „Aber es tritt noch ein anderer Effekt auf, welcher diese Widerstandskraft mehr als kompensiert. Die Hemisphäre der Erde, welche auf der im Sinne der Jahresbewegung vorderen Seite liegt, ist infolge der bei der Erwärmung durch die Sonne auftretenden Verzögerung kälter als die andere; strahlt daher weniger aus und erleidet einen geringeren Druck. Nimmt man an, daß die vordere Hemisphäre auf 300^0, die hintere auf 301^0 befindlich ist, so würde diese beschleunigende Kraft gleich 165 000 kg sein. Die Wirkung all dieser Kräfte ist jedoch so gering, daß sie sich der Beobachtung ganz entzieht.

Wien, im Juni 1905.

(Eingegangen 16. Juni 1905.)

Die Druckkräfte der Strahlung.

Von **Peter Lebedew.**

Literatur.

1. J. Kepleri „De Cometis", Lib. secund. „Cometarum Physiologia", Augustae Vindelicorum 1619; Opera Omnia **7**, 109. Edit. Frisch, Frankfurt a. M. 1868.
2. L. Euler, Histoire de l'Academie Royale de Berlin **2**, 121, 1746.
3. De Mairan, „Traité physique et historique de l'Aurore Boréale". (Seconde Edition). p. 371. Paris 1754.
4. C. Maxwell, „Treatise on electricity and magnetism". § 792.
5. O. Heaviside, „Electromagnetic Theory" **1**, 334. London 1893.
6. H. Lorentz, „Versuch einer Theorie der elektromagnetischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern". S. 29. Leiden 1895.
7. E. Cohn, „Das elektromagnetische Feld". S. 543. Leipzig 1900.
8. J. Larmor, „Aether and matter". p. 130. Cambridge 1900.
9. D. Goldhammer, Ann. d. Phys. (4) **4**, 834, 1901.
10. A. Bartoli, Nuovo Cimento **15**, 195, 1883. Deutsch in Exners Rep. d. Physik **21**, 198, 1884.
11. L. Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 33, 291 u. 616, 1884.
12. W. Wien, Wied. Ann. **52**, 157, 1894.
13. B. Galitzine, Wied. Ann. **47**, 479, 1892.
14. Ch. Ed. Guillaume, Arch. de Sc. phys. et nat. de Genève **31**, 121, 1894.
15. P. Drude, „Lehrbuch der Optik". S. 447. Leipzig 1900.
16. T. Preston, Engineering **21**, 83, 1876.
17. Lord Rayleigh, Philos. Mag. (6) **3**, 338, 1902.
18. J. Larmor, Encyclop. Brit. **32**, Art. „Radiation." 1903.
19. W. Crookes, Philos. Transact. R. S. London **164**, 501, 1874.
20. P. Lebedew, Ann. d. Phys. (4) **6**, 433, 1901.
21. E. Nichols and G. Hull, Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **38**, 559, 1903; Ann. d. Phys. (4) **12**, 225, 1903.
22. W. Crookes, Philos. Transact. R. S. London **165**, 519, 1875.
23. J. Poynting, Philos. Magaz. (6) **9**, 169, 1905.
24. J. Poynting, Philos. Magaz. (6) **9**, 402, 1905.
25. O. Lummer u. E. Pringsheim, Wied. Ann. **65**, 395, 1897; Ann. d. Phys. (4) **3**, 159, 1900; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **1**, 215, 1899; **5**, 3, 1903.
26. O. Lummer, Archiv für Mathem. und Phys. (3) **2**, 269.
27. W. Altberg, Ann. d. Phys. (4) **11**, 405, 1903.
28. N. Kapzov, Ann. d. Phys. (4) **17**, 64, 1905.
29. B. Stewart, Proc. Manch. Soc. 1870/71, p. 32. Referat in Fortschr. d. Phys. **30**, 675, 1874.
30. M. Thiesen, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **3**, 177, 1901.
31. J. Poynting, Philos. Transact. R. S. London **202**, 544, 1903.

32. J. Larmor, Philos. Magaz. (6) **7**, 578, 1904.
33. M. Abraham, Ann. d Phys. (4) **14**, 236, 1905.
34. G. Fitzgerald, Proc. Dublin R. S. **3**, 344, 1883.
35. O. Lodge, Nature, Sept. 1891.
36. P. Lebedew, Wied. Ann. **45**, 292, 1892; Vierteljahrsschr. d. Astron. Ges. **37**, 220, 1903.
37. S. Arrhenius, Phys. Zeitschr. **2**, 81, 1900; Lehrbuch der kosmischen Physik. S. 150. Leipzig 1903.
38. F. Nichols and G. Hull, Astrophysical Journal **17**, 352, 1903.
39. K. Schwarzschild, Ber. d. Münch. Akad. d. Wissensch. **31**, 293, 1901.

I. Historisches.

Die Vermutung, daß das Licht Druckkräfte ausübt, wurde vor fast drei Jahrhunderten zuerst von Kepler[1]) ausgesprochen und zur Erklärung der abstoßenden Kraft, welche die Sonne auf Kometenschweife ausübt, herangezogen; in der zu Keplers Zeiten herrschenden Emissionstheorie des Lichtes lag die mechanische Begründung seiner Vermutung.

Hundertfünfzig Jahre später hat Euler[2]) die Druckkräfte des Lichtes als mechanische Konsequenz der Heughenschen Lichttheorie abgeleitet unter der Voraussetzung, daß das Licht eine oszillatorische Bewegung mit longitudinalen Verschiebungen im Lichtäther sei.

Fast zu gleicher Zeit haben de Mairan und du Faye[3]) mit bewunderungswürdiger Geschicklichkeit die ersten Versuche gemacht, die Frage über die Existenz der Druckkräfte des Lichtes direkt experimentell zu beantworten; die Schwierigkeiten, welche ihnen entgegentraten (Luftströmungen) konnten mit den experimentellen Hilfsmitteln des achtzehnten Jahrhunderts nicht überwunden werden und deshalb gaben die Versuche kein entscheidendes Resultat.

II. Theoretische Ableitungen der Druckkräfte der Strahlung.

In den letzten dreißig Jahren ging die theoretische Vorarbeit über die Druckkräfte der Strahlung den experimentellen Untersuchungen voraus und ergab die einfache Beziehung, welche diese Druckkräfte mit der Energiedichte der Strahlung im Raume verbindet.

Von den oben angeführten theoretischen Untersuchungen von Euler abgesehen, hat zuerst Maxwell[4]) die Druckkräfte des Lichtes als eine notwendige Folge seiner elektromagnetischen Lichttheorie erkannt, indem er diejenigen ponderomotorischen Kräfte untersuchte, welche in dem elektromagnetischen Wechselfelde eines Strahlenbündels auftreten: Max-

well hat auch die erste quantitative Berechnung der Größe der Druckkräfte der Sonnenstrahlung ausgeführt.

Dieser Ableitung der Druckkräfte aus der elektromagnetischen Natur des Lichtes schlossen sich Heaviside[5]), Lorentz[6]), Cohn[7]) und Larmor[8]) an; ausführlich findet sich die Behandlung dieser Frage bei Goldhammer[9]), welcher auch eine Reihe von Spezialfällen eingehend diskutierte, bei denen die Druckkräfte des Lichtes sich geltend machen.

Von einem ganz anderen Standpunkte ausgehend, und wie es scheint ohne die Ableitung von Maxwell zu kennen hat Bartoli[10]) eine thermodynamische Theorie der Druckkräfte der Strahlung aufgestellt, indem er solche Kreisprozesse angegeben hatte, welche es gestatten durch bewegliche spiegelnde Flächen die strahlende Wärme von einem kälteren Körper auf einen wärmeren überzuführen; die Arbeit, welche in diesem Falle geleistet werden muß, läßt sich nach dem zweiten Hauptsatze berechnen und hieraus der Gegendruck der Strahlung auf die sich bewegende Fläche angeben.

Boltzmann[11]) hat die Schlußfolgerungen Bartolis weiter verfolgt, dieselben auf die Strahlungsvorgänge bei verschiedenen Temperaturen angewendet und das Stefansche Strahlungsgesetz unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Maxwell-Bartolischen Druckkräfte existieren; auf Grund derselben Voraussetzung hat W. Wien[12]) später sein „Verschiebungsgesetz" aufgestellt. Durch diese Untersuchungen wurde die Grundlage für die thermodynamische Behandlung der Strahlungsvorgänge gelegt.

Der Bartoli-Boltzmannschen thermodynamischen Behandlung des Strahlungsdruckes haben sich Galitzine[13]) und Guillaume[14]) angeschlossen; in übersichtlicher Weise hat Drude[15]) diese Frage behandelt und die Bedeutung der Druckkräfte des Lichtes für die Gesetze der Strahlung ausführlich erläutert.

Fast gleichzeitig mit Maxwell und Bartoli hat Tolver Preston[16]) die Vermutung ausgesprochen, daß Lichtstrahlen Druckkräfte ausüben müssen und daß diese Druckkräfte des Lichtes nur als ein Spezialfall derjenigen Druckkräfte anzusehen sind, welche als notwendige mechanische Konsequenz bei jeder Art von Wellenbewegungen auftreten müssen. In neuester Zeit haben unabhängig Lord Rayleigh[17]) und Larmor[18]) in allgemeinster Form, von den Prinzipien der Mechanik ausgehend den Beweis erbracht, daß eine jede Wellenbewegung, unabhängig von der speziellen Form ihrer physikalischen Beschaffenheit, auf alle Körper, die ihre freie Ausbreitung stören, Druckkräfte ausübt

daß also diese Eigenschaft sowohl dem Lichte als auch den Schallwellen und den Wasserwellen zukommt.

Alle diese theoretischen Untersuchungen ergeben quantitativ übereinstimmende Resultate. Bei normaler Inzidenz übt ein Parallelstrahlenbündel, welches sich mit der Geschwindigkeit V fortpflanzt und die Energiemenge E pro Sekunde mit sich führt, auf eine ebene Fläche deren Reflexionsvermögen ϱ ist, einen Druck p aus

$$p = (1 + \varrho) \frac{E}{V}.$$

III. Experimentelle Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes.

Seit den oben angeführten Versuchen von de Mairan und du Faye hat es nicht an Bemühungen gefehlt, die mechanischen Wirkungen des Lichtes zu untersuchen; aber alle diese Versuche führten übereinstimmend zu dem Resultate, daß die beobachteten Kräfte, welche bei der Bestrahlung der Körper auftreten, sekundärer Natur sind und durch Strömungen in dem umgebenden, ungleich erwärmten Gase hervorgerufen werden. Diese Beobachtungen wurden durch die glänzenden Untersuchungen von Crookes[19]) erweitert und durch die Entdeckung der radiometrischen Kräfte abgeschlossen; diese radiometrischen Kräfte haben ihren Sitz in dem umgebenden Gasresiduum, sie sind von dem Gasdrucke, von der Gefäß- und von der Flügelform abhängig und können unter Umständen viele tausendmal größer werden wie die Maxwell-Bartolischen direkten Druckkräfte der Strahlung.

Die Bedeutung, welche die Maxwell-Bartolischen Druckkräfte der Strahlung in den letzten Jahren sowohl für die Gesetze der schwarzen Strahlung als auch für die Anwendungen in der Astrophysik erlangt haben einerseits und die ausgearbeiteten Hilfsmittel andererseits, welche dem Experimentator jetzt zur Verfügung stehen, gaben die Veranlassung dazu, experimentelle Untersuchungen der Druckkräfte des Lichtes in Angriff zu nehmen. Solche Versuche wurden fast gleichzeitig von mir[20]) und von Nichols und Hull[21]) ausgeführt. Beide Untersuchungen gehen darauf hinaus einerseits im absoluten mechanischen Maße die Druckkräfte zu messen, welche ein von einer Bogenlampe kommendes Strahlenbündel auf einen, an einer Torsionswage hängenden Flügel ausübt; andererseits wird die Intensität des auffallenden Strahlenbündels kalorimetrisch bestimmt und das Reflexionsvermögen des Flügels gemessen, woraus die Größe der Druckkräfte nach Maxwell-Bartoli

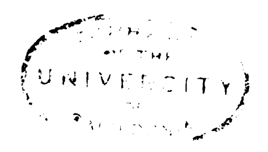
berechnet wird; hierauf können die direkt beobachteten Werte mit den berechneten verglichen werden.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen wurden jedoch verschiedene Methoden angewendet.

Bei meinen Versuchen habe ich die größte Aufmerksamkeit darauf gerichtet, die Messungen unter möglichst einfachen und einwandsfreien Bedingungen durchzuführen. Es wurden alle Mittel angewendet, um die störenden radiometrischen Kräfte so klein wie möglich zu machen: die Gasverdünnung wurde auf das äußerste getrieben, die Flügel bestanden aus dünnem Metallblech und das Gefäß war hinreichend groß; durch Kontrollbeobachtungen mit Flügeln von verschiedener Dicke habe ich mich überzeugt, daß die auftretenden radiometrischen Kräfte verschwindend klein sind, daß also diese Kräfte keinen Einfluß auf die beobachteten Ablenkungen der Torsionswage hatten. Die Wirkungen der Konvektion, welche auch bei den äußersten Verdünnungen sich noch geltend machen und welche die Ablenkungen nach einer Seite hin vergrößern, wurde dadurch eliminiert, daß das Strahlenbündel abwechselnd von der einen und von der anderen Seite des Flügels auffiel: die Oberflächen von beiden Seiten des Flügels waren vollkommen gleich beschaffen und es wurden dauernde (statische) Ablenkungen gemessen. Die Versuche, welche im weißen, im roten und im blauen Lichte ausgeführt wurden, gaben übereinstimmende Resultate. In der Bestimmung des Reflexionsvermögens der Flügel liegt bei meinen Versuchen eine Unsicherheit vor, da diese Bestimmungen durch photometrische Messungen im „weißen“ Lichte gemacht wurden und nur angenähert den Betrag der bei den Druckversuchen reflektierten Lichtmengen ergeben. Die Energiemengen der Strahlung wurde kalorimetrisch bestimmt.

Bezeichnen wir durch 1. die Größe der Druckkraft, welche nach Maxwell-Bartoli von dem gegebenen Strahlenbündel auf einen absolut schwarzen Flügel ausgeübt wird, so ergaben meine Messungen, welche sich auf vollkommen absorbierende, metallisch spiegelnde und durchsichtige Flügel bezogen, folgende Resultate:

	beob.	ber.
Schwarz platinierter Flügel	1,1	1,0
Platin, blank	1,8	1,6
Aluminium, blank	1,9	1,8
Nickel, blank	1,4	1,6
Glimmer.	0,1	—



Die Übereinstimmung ist innerhalb der möglichen Versuchsfehler (im Maximum 20 Proz.) eine vollkommene und die Existenz der Maxwell-Bartolischen Druckkräfte hierdurch quantitativ erwiesen.

In einer ganz anderen Weise haben Nichols und Hull[21]) die Störungen durch radiometrische Kräfte zu umgehen gesucht. Auf der bekannten Beobachtung von Crookes[22]) fußend, daß bei gewissen Gasdrucken das Vorzeichen der radiometrischen Kraft sich ändern kann, haben Nichols und Hull für ihren Apparat empirisch diejenige Verdünnung ermittelt, bei welcher die stationäre Ablenkung des Flügels der Maxwell-Bartolischen nahe gleich ist und also die radiometrischen Kräfte nahe gleich Null sind; bei dieser Verdünnung (angenähert = 16 mm) machen sie ihre Beobachtungen, indem sie den Flügel der Torsionswage momentan je 6 Sekunden beleuchten und die Hypothese vorausschicken, daß auch während der ersten Momente der Bestrahlung die radiometrischen Kräfte nahe Null bleiben, wie sie es bei dauernder Bestrahlung sind. Als Flügel verwenden Nichols und Hull versilberte Deckgläser und beleuchten dieselben abwechselnd von der Silber- und von der Glasseite. Es wurden Strahlenbündel von verschiedener spektraler Zusammensetzung verwendet: die von dem Glaskondensator einer Bogenlampe direkt kommende Strahlung und dann dieselbe Strahlung nach ihrem Durchgange durch rotes Glas und durch eine Wasserschicht; für jede Strahlengattung wurde das Reflexionsvermögen des Flügels sowohl für die Glas- als auch für die Silberseite genau bestimmt. Die Energie der Strahlung wurde kalorimetrisch gemessen.

Aus einer großen Zahl von Beobachtungen, welche auf eine konstante Strahlungsenergie umgerechnet wurden, ergaben sich Mittelwerte für die direkt beobachteten Druckkräfte und für die Druckkräfte, welche nach Maxwell-Bartoli aus den kalorimetrischen Messungen und den gemessenen Reflexionsvermögen berechnet wurden. Es ergab sich für versilberte Deckgläser

	beob. 10^{-5} Dynen	berechn. 10^{-5} Dynen
Direkte Strahlung	$7{,}01 \pm 0{,}02$	$7{,}05 \pm 0{,}03$
Rotes Glas	$6{,}94 \pm 0{,}02$	$6{,}86 \pm 0{,}03$
Wasserschicht	$6{,}52 \pm 0{,}03$	$6{,}48 \pm 0{,}04$.

Die Maxwell-Bartolische Theorie wird hierdurch innerhalb der Beobachtungsfehler quantitativ bestätigt.

Die besprochenen Untersuchungen beziehen sich auf Druckkräfte bei normaler Inzidenz der Strahlung; Poynting[23]) hat diese Versuche dadurch ergänzt, daß er den Fall eines Strahlenbündels untersuchte, der schief auf eine absorbierende Fläche auffällt; in diesem Falle zer-

legt sich die gesamte Druckkraft in zwei Komponenten von welchen die eine normal und die andere tangential zu der Fläche gerichtet ist; Poynting hat den absorbierenden (berußten) Flügel senkrecht zum Wagebalken der Torsionswage befestigt und das Strahlenbündel unter 45^0 auf den Flügel gerichtet: nur die tangentiale Komponente kann bei dieser Versuchsanordnung eine Drehung hervorrufen; aus der beobachteten Drehung wurde die Energie des auffallenden Strahlenbündels zu $5{,}8 \cdot 10^{-6}$ kalor. pro Sekunde berechnet, was innerhalb der Versuchsfehler mit der direkt gemessenen Energiemenge von $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ kalor. pro Sekunde übereinstimmt.

Poynting[24]) hat noch einen weiteren Schritt in der Erforschung der Druckkräfte des Lichtes gemacht, indem er die Druckkräfte bei der Totalreflexion nachwies und insbesondere dadurch, daß er diejenigen Druckkräfte untersuchte, welche das Licht bei seiner Brechung auf die Grenzfläche durchsichtiger Media ausübt: der Wagebalken einer Torsionswage trug zwei Glasprismen mit je 34^0 Brechungswinkel, welche so befestigt waren, daß die brechenden Kanten vertikal standen und die einander zugekehrten Flächen parallel und senkrecht zum Wagebalken angeordnet waren; das auffallende Lichtbündel fiel schief auf die Fläche des ersten Prismas, wurde gebrochen, trat aus dem Prisma senkrecht zu seiner zweiten Fläche aus, verlief parallel dem Wagenbalken in der Luft, traf senkrecht auf die Fläche des zweiten Prismas, durchsetzte das Glas und wurde an der zweiten Fläche des Prismas so gebrochen, daß es parallel seiner ursprünglichen Richtung austrat. Die Kräfte, welche das Strahlenbündel bei seiner zweimaligen Brechung an den beiden Grenzflächen hervorruft, üben ein Drehmoment auf den Wagebalken aus; die Beobachtungen ergaben ein Drehmoment von $11 \cdot 10^{-6}$ Dyne. cm, während aus der Energie des Strahlenbündels dem Brechungsexponenten des Glases und dem Einfallswinkel der Strahlen ein Drehmoment von $6 \cdot 10^{-6}$ Dyne. cm berechnet wurde — eine Übereinstimmung, welche innerhalb der bei diesen schwierigen Versuchen möglichen Versuchsfehlern liegt.

Noch früher als durch die beschriebenen direkten Methoden die Existenz der Maxwell-Bartolischen Druckkräfte des Lichtes unzweifelhaft nachgewiesen wurde, war ein viel schärferer quantitativer, wenn auch nicht direkter Nachweis dieser Druckkräfte der Strahlung von Lummer und Pringsheim[25]) durch die Untersuchung des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes erbracht und durch die Messungen der Verteilung der Energie im Spektrum des schwarzen Körpers vervollständigt, worauf Lummer[26]) selbst gelegentlich hingewiesen hat.

Die experimentellen Untersuchungen über die Druckkräfte der Schallwellen, welche Altberg[27]) ausgeführt hat und die der Wasserwellen, welche Kapzov[28]) neuerdings veröffentlichte, weisen darauf hin, daß die Druckkräfte des Lichtes nur als ein Spezialfall der Druckkräfte verschiedenartiger Wellenbewegungen aufzufassen sind.

Die Untersuchungen der Druckkräfte des Lichtes können zurzeit noch nicht als abgeschlossen angesehen werden: es fehlt die experimentelle Untersuchung derjenigen ponderomotorischen Kräfte, welche die Strahlen auf Gase ausüben, eine Untersuchung, welche sowohl für die Astrophysik als auch für die Molekularmechanik von großer Bedeutung ist.

IV. Druckkräfte der Strahlung auf bewegte Körper.

Etwas früher als Maxwell, Bartoli und Preston auf verschiedene Weisen die Existenz der Druckkräfte der Strahlung zu begründen suchten, hat Stewart[29]) die Vermutung ausgesprochen, daß ein strahlender Körper bei seiner Bewegung einen Reaktionsdruck der Strahlung erfahren wird, welcher der Reibung analog ist und seine Geschwindigkeit verringern wird. Neuerdings hat Thiesen[30]) in anschaulicher Weise die Ableitung dieses Widerstandes gegeben, auf seine Bedeutung in der Astrophysik hingewiesen und die Größe der jährlichen Verzögerung der Umlaufszeit der Erde um die Sonne berechnet. Poynting[31]) hat dasselbe Problem in eleganter und eingehender Weise behandelt; gleichfalls hat Larmor[32]) die Bewegung eines strahlenden Körpers untersucht.

In einer ausgezeichneten Untersuchung behandelt Abraham[33]) den Einfluß der Bewegung einer bestrahlten, absorbierenden oder reflektierenden Fläche auf die Größe der Maxwell-Bartolischen Druckkräfte der Strahlung, welche auf diese Fläche ausgeübt werden.

Alle diese Untersuchungen ergeben übereinstimmend, daß der Maxwell-Bartolische Druck vergrößert wird, wenn die Bewegung der strahlenden bez. bestrahlten Fläche gegen diesen Druck gerichtet ist, und der Zuwachs des Druckes ist dem Verhältnis der Geschwindigkeit des Körpers (in bezug auf den ruhenden Äther) zur Lichtgeschwindigkeit proportional; bei der Bewegung in der Richtung des Druckes wird er entsprechend verkleinert. Für normale Inzidenz eines Parallelstrahlenbündels auf einen vollkommenen ebenen Spiegel und für die Bewegung mit der Geschwindigkeit v in der Richtung seiner Normale ist dieser Druck

$$p = p_0 \frac{V + v}{V - v},$$

worin p_0 den Maxwell-Bartolischen Druck für eine ruhende Fläche und V die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Für die experimentellen Untersuchungen ist hierdurch ein Problem von einer außerordentlichen Tragweite gestellt; diese theoretischen Vorarbeiten geben uns eine sichere und bisher die einzige Methode, die absolute Geschwindigkeit der Erde im Äther zu messen.

V. Astronomische Anwendungen.

Die Erscheinung der abstoßenden Kraft, welche die Sonne auf Kometenschweife ausübt, hat Kepler und Euler zu der Annahme der Druckkräfte der Sonnenstrahlung geführt. Als diese Druckkräfte von Maxwell elektromagnetisch begründet wurden, hat Fitzgerald[34]) den umgekehrten Weg eingeschlagen und die Abhängigkeit der abstoßenden Kraft der Sonne von den Dimensionen der umkreisenden Körper quantitativ ermittelt: eine einfache Rechnung zeigt, daß für große Körper diese abstoßende Kraft unmerklich ist, für Staubteilchen, welche einige Tausendstel Millimeter im Durchmesser haben, die Newtonsche Anziehung der Sonnenmasse durch die Abstoßung, welche von den Druckkräften der Sonnenstrahlung hervorgerufen werden, aufgehoben wird und daß bei noch kleineren Dimensionen der Körper die Abstoßung durch Strahlung die Massenanziehung übertrifft. Analoge Überlegungen haben Lodge[35]), ich[36]), Arrhenius[37]) (für die Erklärung der Sonnenkorona) und neuerdings Nichols und Hull[38]) gemacht. Eine genaue Berechnung der Abstoßung, welche kleine Körper erleiden, deren Dimensionen mit den Wellenlängen der auffallenden Sonnenstrahlung vergleichbar sind, hat Schwarzschild[39]) gegeben.

Eine hervorragende prinzipielle Bedeutung für die Astrophysik haben die oben angeführten Untersuchungen von Thiesen und Poynting, welche darauf hinweisen, daß strahlende Körper durch die Reaktionskräfte der Strahlung einen Widerstand bei ihrer Bewegung überwinden müssen und daß diese Bewegung stetig abnehmen wird, also nicht unbegrenzt lange andauern kann.

(Eingegangen 26. Juli 1905.)

Neuere Arbeiten über Phosphoreszenz.

Von **Albert Dahms**.

P. Lenard u. V. Klatt, Über die Erdalkaliphosphore. Annalen der Physik **15**, 225–282, 425–484, 633–672, 1904.
Percy Waentig, Zum Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide. Zeitschr. f. phys. Chemie **51**, 435–472, 1905.
Albert Dahms, Beiträge zur Kenntnis von den Erscheinungen der Phosphoreszenz. Habilitationsschrift, Leipzig 1903 und Annalen der Physik **13**, 425–463, 1904.

I. P. Lenard u. V. Klatt, Über die Erdalkaliphosphore. Annalen der Physik **15**, 225—282, 425—484, 633—672, 1904.

Klatt und Lenard hatten in einer früheren[1]) Arbeit gezeigt, daß das Leuchtvermögen der durch langandauernde Phosphoreszenz sich auszeichnenden Erdalkalisulfidpräparate wesentlich bedingt ist durch das Vorhandensein dreier wesentlicher Bestandteile. Diese sind **1.** das Erdalkalisulfid selbst, 2. geringe Spuren gewisser wirksamer Metalle, 3. ein schmelzbarer Zusatz. Als wirksame Metalle waren damals Kupfer, Mangan und Wismut erkannt worden; als schmelzbare, zur kräftigen Hervorrufung der Phosphoreszenz geeignete schmelzbare Zusätze waren eine ganze Anzahl farbloser Salze brauchbar befunden worden. Diese Schmelzmittel hatten nur einen quantitativen, aber keinen qualitativen Einfluß auf die Phosphoreszenz; sie beinflußten bloß die Leuchtstärke, nicht die Leuchtfarbe. Die Farbe des Phosphoreszenzlichtes schien nur von der chemischen Natur des angewandten Erdalkalisulfides und des metallischen Zusatzes abzuhängen und zwar in der Weise, wie die Verfasser damals fanden, daß jedes der drei damals untersuchten Metalle in den betreffenden Erdalkalisulfiden eine bestimmte Emissionsbande im Phosphoreszenzspektrum hervorruft, deren Lage im Spektrum bei den verschiedenen Erdalkalisulfiden eine verschiedene war. So lag die Bande des Kupfers im Sulfid des Calciums im Blaugrün mit der Maximalintensität bei der Wellenlänge 511 $\mu\mu$, im Sulfid des Strontiums im Gelbgrün mit der Maximalintensität bei $\lambda = 537\ \mu\mu$, und im Sulfid des Baryums im Rot, maximal bei $\lambda = 645\ \mu\mu$.

Der Einfluß der physikalischen oder molekularen Struktur, welche neben der angegebenen chemischen Zusammensetzung für das Auftreten der Phosphoreszenz wesentlich ist, zeigte sich den Verfassern

1) V. Klatt u. P. Lenard, Wied. Ann. 38, 90, 1889.

darin, das die Phosphoreszenzfähigkeit nur in der Glühhitze, niemals auf kaltem oder nassem Wege zustande kommt, und daß sie durch Druck zerstört wird.

Es sei erwähnt, daß Klatt und Lenard bezüglich der Ergebnisse ihrer damaligen Arbeit nicht ohne Vorgänger gewesen sind. So fand bereits Edmond Becquerel[1]), daß ein sehr kleiner Zusatz von Magansuperoxyd zu einem aus Austernschalen hergestellten Calciumsulfid mit Sicherheit genügt, um bei erneutem Glühen der Masse statt der vorher vorhandenen schwachen Phosphoreszenzfähigkeit eine um vieles kräftigere, orange- oder gelbfarbige zu erzielen und daß die Gewinnung eines orange- oder gelbphosphoreszierenden Calciumsulfides auf diese Weise stets mit Leichtigkeit gelingt. Der Einfluß eines Antimonzusatzes auf die Phosphoreszenzfarbe des Calciumsulfides ist gleichfalls von E. Becquerel[2]) bereits beobachtet worden.

Daß minimale Zusätze von Mangan, Wismut, Kupfer oder Eisen hinreichen, um vorher nicht oder nur schwach lumineszierende Präparate zu heller, für das zugesetzte Metall charakteristischer Lumineszenz zu bringen, ist vor Klatt und Lenard bereits von Lecoq de Boisbaudran[3]) gezeigt, von welchem ferner die Vorstellung herrührt, daß die phosphoreszierenden Präparate als feste Lösungen der betreffenden Zusätze aufzufassen seien; für das Zustandekommen der Phosphoreszenz sei unerläßlich die Anwendung hoher Temperaturen, bei welchen der Zusatz in dem als Lösungsmittel dienenden Erdalkalisulfid usw. sich löse; die Farbe der Lumineszenz sei nicht nur durch den gelösten Stoff bedingt, sondern auch durch die Natur des Lösungsmittels.

A. Verneuil[4]) fand bei der Analyse der bekannten schön blauviolett phosphoreszierenden Balmainschen Leuchtfarbe kleine Mengen von Wismut, auf welchen Wismutgehalt er die Leuchtfähigkeit der im wesentlichen aus Calciumsulfid bestehenden Leuchtfarbe zurückführte. Kleine Mengen von Natriumchlorid und Natriumkarbonat erweisen sich Verneuil als vorteilhaft zur Verstärkung der Phosphoreszenz; doch werden bereits von Verneuil diese letzteren Zusätze nur als die Leuchtfähigkeit begünstigende Schmelzmittel betrachtet, während die Phosphoreszenz selbst auf den Wismutzusatz zurückgeführt wird.

---

1) Edmond Becquerel, „La Lumière, ses causes et ses effets". Tome I, 230. Paris 1867.

2) Ebenda 226.

3) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **103**, 468 u. 629, 1886; **104** u. **105**, 1887; **106**, 1888; **110**, 24, 67, 1890.

4) A. Verneuil, Compt. rend. **103**, 600, 1886; **104**, 501, 1887.

Sind also, wie wir sehen, viele Ergebnisse der früheren Arbeit von Klatt und Lenard von anderen Forschern vorweggenommen worden, so hatte jene Arbeit doch die für das Auftreten der Phosphoreszenz notwendigen chemischen und physikalischen Bedingungen durch ein größeres Untersuchungsmaterial wesentlich geklärt und durch sorgfältiges Studium der günstigsten Mengenverhältnisse der drei wesentlichen Bestandteile eines Erdalkaliphosphors „die Möglichkeit geboten, eine Reihe von Substanzen wohl ausgeprägter und intensiver Phosphoreszenzfähigkeit jederzeit und in immer wieder gleicher Beschaffenheit herstellen und zu weiterer Untersuchung verwenden zu können".

Über die Fortsetzung dieser Untersuchungen, welche sich über 15 Jahre erstreckt und rund 800 Präparationsversuche und 300 Spektralbeobachtungen umfaßt, berichten Lenard und Klatt in ihrer neuen Arbeit.

Zur Verfeinerung der Untersuchung war in erster Linie auf ein möglichst reines Ausgangsmaterial Wert zu legen. Sollte der Einfluß eines Metalls auf die Lumineszenz einwandfrei erkannt werden, so hatte man von einem Erdalkalisulfid auszugehen, welches möglichst frei von jedem fremden Metallgehalt war. Es gelang Erdalkalisulfide von solcher Reinheit herzustellen, daß der Rest jener gemeinsamen Phosphoreszenz, welcher bei den früheren reinsten Sulfiden sich zeigte, jetzt auf ein kaum mehr wahrnehmbares Minimum reduziert war. Die spektralanalytische Untersuchung von Phosphoren, welche mit derartig reinem Ausgangsmaterial gewonnen waren, ließ erkennen, daß die frühere Angabe, jedem Metalle käme in dem betreffenden Sulfide eine bestimmte Emissionsbande der Phosphoreszenz zu, insofern zu berichtigen ist, daß einem bestimmten Metall nicht nur eine bestimmte Bande zugehört, sondern eine ganze Reihe von Banden, unter denen die früher beobachteten sich nur dadurch auszeichnen, daß sie bei geeignetem schmelzbarem Zusatz (kurz „Zusatz" genannt) besonders stark hervortreten.

Im Gegensatz zu dem Ergebnis der früheren Arbeit erwiesen sich auch die „Zusätze" nicht ganz ohne Einfluß auf die Phosphoreszenzfarbe. Dieser Einfluß zeigt sich jedoch nicht in einer Verschiebung der Emissionsbanden, sondern lediglich darin, daß verschiedene Zusätze das Hervortreten verschiedener Banden begünstigen, ohne daß diese dabei ihre Lage im Spektrum ändern.

Zu den früher als wirksam erkannten Metallen Kupfer, Mangan und Wismut fügen die Verfasser jetzt noch Blei, Silber, Zink, Nickel und Antimon. Einige dieser Metalle liefern Erdalkaliphosphore von

großer Intensität, langer Dauer und charakteristischer Färbung der Lumineszenz.

Die unmittelbare Beobachtung einer großen Anzahl mit möglichster Reinheit hergestellter Phosphore nach Erregung durch Sonnenlicht diente insbesondere dazu, den Einfluß der Zusätze auf die Gesamtfarbe des Nachleuchtens zu studieren. Untersucht wurden auf diese Weise *CaCu-*, *CaPb-*, *CaMn-*, *CaNi-*, *CaBi-*, *CaSb-*, *SrCu-*, *SrPb-*, *SrAg-*, *SrZn-*, *SrMn-*, *SrBi-*, *BaCu-*, *BaPb-*, *BaBi-*Phosphore mit Zusätzen von Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, Na_2HPO_4, $Na_2B_4O_7$, $NaFl$, $Na_2SO_4 + NaFl$ $Na_2SO_4 + CaFl_2$, Li_2SO_4, Li_3PO_4, $Li_2B_4O_7$, $Li_2SO_4 + CaFl_2$, K_2SO_4, $K_2SO_4 + Na_2SO_4$, $K_2B_6O_{10}$; $CaFl_2$; $NaCl$, KCl u.a.m. Ihre Ergebnisse über die Wirkung der Zusätze auf die Phosphoreszenzfarbe fassen die Verf. zusammen wie folgt:

1. „Bei einigen Metallen wie *Zn*, *Bi*, *Mn*, war nur einerlei Phosphoreszenzfarbe zu großer Intensität zu bringen; dagegen ist bei anderen Metallen, wie besonders *Pb* und auch *Cu*, starker Einfluß der Zusätze auf die Phosphoreszenzfarbe vorhanden, so daß durch Variation des Zusatzes zwei oder mehr verschiedene Phosphoreszenzfarben, oder Nuancen von solchen, zu großer Intensität gebracht werden konnten.

2. Chemisch ähnliche Zusätze wirkten meist gleich. So alle Sauerstoffsalze des Natriums untereinander, desgleichen des Lithiums, des Kaliums. Chloride wirkten anders als die Sauerstoffsalze, wieder anders die Fluoride. Bei den Sauerstoffsalzen ist mehr die Basis bestimmend für die Wirkung, bei den Haloidsalzen mehr das Haloid, und zwar wirken die Chloride meist ähnlich den Kaliumsalzen. Alle diese Regelmäßigkeiten zeigten sich am deutlichsten bei den Kalkphosphoren. Bei den Strontiumphosphoren traten schon Besonderheiten hervor; bei den Baryumphosphoren wirken die Zusätze zwar auch gruppenweise gleich oder nahe gleich, aber nicht mehr nach so einfachen chemischen Analogien."

Aus der großen Zahl der hergestellten Phosphore wurde zur weiteren eingehenderen Untersuchung eine Auswahl getroffen von dem Gesichtspunkt aus, daß sie für jedes Metall und Sulfid alle Farbennuancen bot, welche in größerer Intensität hervorgetreten waren.

Die Phosphoreszenzerregung der eingehender untersuchten Präparate erfolgte in verschiedener Weise, zuletzt hauptsächlich mit dem ultravioletten Quarzspektrum einer elektrischen Bogenlampe und mit dem durch ein Woodsches Ultraviolettfilter gegangenen Bogenlicht als mit Lichtquellen von wohldefinierten Wellenlängen.

Um den Einfluß der Temperatur zu studieren, wurden die Unter-

suchungen bei vier verschiedenen Temperaturen vorgenommen: -180^0, -45^0, $+17^0$ und $+200$.

Auf die Einzelheiten der Beobachtungsmittel und der Beobachtungsresultate kann aus Mangel an Raum nicht eingegangen werden. Es muß genügen, die Bemerkungen wiederzugeben, in welche die Verf. ihre in ausführlichen Tabellen niedergelegten Beobachtungsresultate zusammenfassen:

1. „Die verschiedenen Farben oder Farbennuancen des Phosphoreszenzlichtes, welche durch verschiedene Zusätze entstehen, sind alle aus denselben bestimmten Emissionsbanden zusammengesetzt, die dem betreffenden Metall im betreffenden Sulfid zugehören. Jeder Zusatz bevorzugt gewisse dieser Banden gegenüber anderen, die er zurücktreten läßt.

2. Diese Wirkung der Zusätze auf die Banden besteht in einer Abänderung: 1. der Intensität und 2. der Dauer ihres Leuchtens. Eine Verschiebung von Banden im Spektrum wurde nicht beobachtet.

3. Intensität und Dauer des Leuchtens jeder Bande sind aber unabhängig voneinander variabel, so daß durch einen gewissen Zusatz die Intensität einer Bande vermehrt, ihre Dauer aber vermindert werden kann, oder umgekehrt. So gibt beispielsweise Li_3PO_4 der orangegelben $Ba\,Cu\,\alpha_2$-Bande große Intensität mit geringer Dauer, *Na Fl* dagegen derselben Bande etwas geringere Intensität, aber viel größere Dauer.

4. Soweit ohne Intensitätsmessung zu urteilen, wurden im Verlauf des Abklingens sämtlicher beobachteten Phosphoreszenzbanden keine anderen Unterschiede bemerkt als nur solche, welche als Verschiedenheit der Dauer zum Ausdruck kommen. Alle Banden schienen nach demselben Gesetz abzuklingen (vermutlich Exponentialfunktion der Zeit), nur verschieden schnell.

Ganz anders verhält es sich mit dem Absinken der Gesamtemission bei verschiedenen Phosphoren. Hier bietet jeder Fall seine besonderen Eigentümlichkeiten. Es seien beispielsweise drei Phosphore miteinander verglichen, welche das gemeinsame haben, während der Belichtung (mit Filterultraviolett) in nahe gleicher, großer Helligkeit zu leuchten und $^1/_4$ Stunde nach Schluß der Belichtung einen ebenfalls nahe gleichen, geringen, aber noch gut sichtbaren Endwert der Helligkeit anzunehmen; *Sr Cu Na*, *Ba Bi Na* und *Sr Zn Fl*. (Diese Symbole sollen nur die chemische Natur der wesentlichsten Bestandteile andeuten, haben aber keineswegs die Bedeutung chemischer Formeln; so hat z. B. *Sr Cu Na* die Bedeutung: *Sr*-Sulfid mit *Cu* als phosphoreszenzerregendem

Metall und einem Sauerstoffsalz des *Na* als „Zusatz.“) Der Übergang vom gleichen Anfangswert zum gleichen Endwert der Helligkeit ist bei jedem der drei Phosphore ein anderer. Bei *Sr Cu Na* sinkt die Intensität in den ersten Zehntelsekunden des Nachleuchtens mit großer Geschwindigkeit zu einem sehr geringen Bruchteil ihres Anfangswertes herab, um aber dann nur äußerst langsam weiter abzunehmen. *Ca Bi Na* klingt ebenfalls zuerst ersichtlich sehr viel schneller ab als später, aber der erste Abfall ist viel weniger stark als beim vorigen und er erstreckt sich auf mehrere ganze Sekunden. Bei *Sr Zn Fl* endlich wird ein besonderer, anfänglicher Abfall der Helligkeit so wenig merklich, daß der Zeitpunkt des Löschens des erregenden ultravioletten Lichtes aus dem Anblick des Phosphors nicht mit Sicherheit angebbar wäre.

Diese Eigentümlichkeiten des Abklingens folgen bei allen Phosphoren aus der Übereinanderlagerung des Abklingens ihrer einzelnen Emissionsbanden, deren jede ihre besondere Dauer hat.

Bemerkenswert ist es, daß kein einziger Phosphor anfänglich langsamen und schließlich schnelleren Intensitätsabfall zeigte. Dies und die Zusammensetzung des Phosphoreszenzlichtes aus verschiedenen, verschieden schnell abklingenden Teilen war bereits E. Becquerel bei seinen aus zufällig günstigen Ausgangsmaterialien erhaltenen Phosphoren ihm unbekannter chemischer Zusammensetzung aufgefallen und hat ihn zu dem Versuch geführt, das von ihm photometrisch verfolgte Abklingen durch Summen aus mehreren Exponentialfunktionen der Zeit darzustellen.[1]) Daß der Versuch sich nicht als durchführbar erwies, entspricht insofern den Resultaten der gegenwärtigen Untersuchung, als wir fanden, daß bereits die Emission von Phosphoren mit nur einem einzigen wirksamen Metall im allgemeinen aus mehreren, voneinander unabhängig abklingenden Banden zusammengesetzt ist, so daß in E. Becquerels Präparaten, welche ihrer Herkunft nach meist eine größere Zahl von Metallen auf einmal enthalten haben dürften, die Zahl der gleichzeitig zusammenwirkenden Banden im allgemeinen eine nicht geringe gewesen sein kann.

Man ersieht aus dem unter 4. gesagten, daß erst bei gesonderter Untersuchung der einzelnen Emissionsbanden Aussicht vorhanden ist, einfache Gesetze der Lichtemission der Phosphore zu finden, und wir glauben durch die Angabe einer Reihe von reinen Phosphoren und die durchgeführte Bandenzerlegung einen Anfang hierzu gegeben zu haben. Hervorgehoben seien besonders, als zu weiterer Untersuchung in dieser

1) E. Becquerel, „La Lumière“ 1, 285 ff.

Beziehung günstig, diejenigen Phosphore, welche bei Erregung mit Filterultraviolett und bei gewöhnlicher Temperatur schon ohne spektrale Zerlegung ganz oder doch in der Hauptsache nur eine einzige Emissionsbande bieten: *Ca Mn Na*, *Ca Ni Fl*, *Sr Zn Fl*.

5. Das Abklingen jeder Bande ist unzertrennlich verknüpft mit ihrem Anklingen derart, daß schnell abklingende Banden bei allen Arten der Erregung auch schnell anklingen, langsam abklingende auch langsam anklingen.

Es zeigte sich dies nicht nur überall bei der spektroskopischen Beobachtung der einzelnen Banden, sondern bei einzelnen Phosphoren auch in Gestalt der besonderen Erscheinung des mehrfarbigen Anklingens. Diese Erscheinung muß jedesmal dann sich bieten, wenn die Summe der momentanen Banden bei genügender Intensität eine andere Farbe für das Auge ergibt als die Summen sämtlicher Banden. Besonders hervorragende Beispiele hierfür sind *Sr Cu K*, *Sr Mn Na*, *Sr Bi Na* *Ca Cu Ca* Fl_2.

Das Anklingen sehr dauernder Banden kann viele Minuten währen; es erfolgt jedoch um so schneller, je höher die erregende Lichtstärke ist. Im Filterultraviolett von geringer Intensität, außerhalb des gewöhnlich benutzten Brennpunktes sieht man Phosphore, deren Emission überwiegend aus Dauerbanden besteht, wie *Ca Bi Na*, *Ca Mn Na*, *Sr Zn Fl*. *Sr Bi Na*, *Sr Ag Li* nur ganz allmählich und träge zum Leuchten kommen, und langes Warten ist erforderlich, bis sie das Maximum ihrer Intensität erreichen. Phosphore dagegen, welche starken Anteil von Momentanbanden besitzen, wie *Ca Cu Na*, *Sr Cu Na*, *Sr Cu Li*, sieht man sofort in großer, so gut wie voller Helligkeit aufleuchten.

Sobald man nur jede Emissionsbande für sich betrachtet, kann der Satz von der Gleichartigkeit des An- und Abklingens als ganz allgemein gültig hingestellt werden, soweit gegenwärtig die Untersuchung geht. womit eine von E. Becquerel ausgesprochene Vermutung ihre Bestätigung findet, welcher Unstimmigkeiten in der Art des An- und Abklingens seiner Erdalkaliphosphore auf die Zusammengesetztheit der Emission dieser Präparate zurückgeführt hatte.

Eine erwähnenswerte Folgerung dieses Satzes ist die, daß ein Phosphor, welcher Banden verschiedener Dauer besitzt, sich in der Art seines Abklingens ganz verschieden verhält, je nachdem es nur kurz oder längere Zeit belichtet wird. Bei kurzer Belichtung werden in der Hauptsache nur die schnell abklingenden Banden erregt; die Substanz verhält sich daher im Nachleuchten wie ein schnell abklingender Phosphor. Bei langer Belichtung werden dagegen auch die Dauerbanden

voll erregt werden, weswegen der Körper im Nachleuchten sich jetzt ganz anders verhalten muß, nämlich wie ein langsam abklingender Phosphor. Beispiele dieser Art zeigen, wie erst das Studium der Eigenschaften der einzelnen Emissionsbanden einen Einblick gewährt in die sonst unlösbar komplexe Erscheinungsmannigfaltigkeit der Phosphore."

Der Einfluß der Temperatur auf die Lichtemission der Phosphore ist in zweifacher Weise untersucht worden. Zum Gegenstand der Untersuchung machten die Verfasser einmal das Leuchten bei konstant gehaltener Temperatur verschiedener Höhe, sodann die Leuchtvorgänge, welche bei Erwärmung der Phosphore auftraten, ohne daß diesen dabei von außen Lichtenergie zugeführt wurde.

Die Temperatureigenschaften der einzelnen Banden der verschiedenen Phosphore sind in einer großen Zahl Tabellen niedergelegt, auf deren ins einzelne gehende Besprechung auch hier wieder Verzicht geleistet werden muß. Wiedergegeben sei folgende Nomenklatur. Die Verfasser bezeichnen als Hitzebande eine Bande, welche größte Dauer annimmt in hohen, nicht weit vom Aufhören alles Leuchtens der betreffenden Phosphore entfernten Temperaturen, als Kältebande eine Bande, welche größte Dauer, oder doch — falls sie bei allen Temperaturen nur Momentanbande ist — größte Intensität in tiefen Temperaturen annimmt. Eine Hitzebande bez. Kältebande bleibt dies unter allen Umständen (mit allen Zusätzen, bei allen Arten der Erregung), so daß diese Namen innere Eigenschaften der Emissionszentren der Banden betreffen. Die Temperatur, bei deren Überschreitung die Intensität einer Bande mehr oder weniger schnell zur Unmerklichkeit herabsinkt, nennen die Verfasser Temperaturgrenze der Bande.

Die Einzelresultate über den Einfluß der Temperatur auf das Leuchten der Phosphore werden in folgende allgemeine Bemerkungen zusammengefaßt:

1. „Die verschiedenen Farben oder Farbennuancen des Phosphoreszenzlichtes, welche ein und derselbe Phosphor bei verschiedenen Temperaturen zeigt, sind alle aus denselben, bestimmten Emissionsbanden zusammengesetzt, welche dem im Phosphor wirksamen Metalle eigen sind und deren jede in ihrer besonderen Weise von der Temperatur beeinflußt wird.

2. Dieser Einfluß der Temperatur auf die Banden besteht in einer Abänderung 1. der Intensität und 2. der Dauer ihres Leuchtens. Eine Verschiebung von Banden im Spektrum durch Temperaturänderung wurde nicht beobachtet.

3. Intensität und Dauer des Leuchtens jeder Bande sind aber unabhängig von einander variabel; es kann Temperaturerhöhung die Intensität einer Bande vermehren, ihre Dauer aber vermindern, oder umgekehrt.

4. Der Einfluß der Temperatur und der der Zusätze auf die Banden sind voneinander unabhängig, d. h. der spezifische Einfluß eines bestimmten Zusatzes auf Intensität und Dauer einer bestimmten Bande ist bei allen Temperaturen derselbe, und ebenso ist der Einfluß der Temperatur auf eine bestimmte Bande bei allen Zusätzen der gleiche.

5. Gemeinsam ist allen Phosphoreszenzbanden, eine obere Temperaturgrenze der Erregbarkeit durch Licht zu besitzen; doch liegt die Grenze für jede Bande in anderer Höhe. Bei manchen Banden ist sie der Rotglut nahe, bei keiner weit darüber, bei vielen weit darunter. Die niedrigsten Temperaturgrenzen, zugleich mit besonders plötzlichem Verschwinden der Erregbarkeit, finden sich bei den Baryumphosphoren, besonders des Bleies und Wismuts, deren Leuchten schon in der Nähe von $+100^0$ aufhört. Die *Ca*- und *Sr*-Phosphore haben sämtlich höhere Temperaturgrenzen. Dicht bis zu beginnender Rotglut leuchtet z. B. die grüne Hauptbande α von *Sr Zn*.

Die obere Temperaturgrenze ist übrigens nicht als scharf markierte Grenze aufzufassen, sondern als die Temperatur, bei deren Überschreitung die Erregbarkeit durch Licht mehr oder weniger schnell zu Null herabsinkt.

6. Eine untere Temperaturgrenze der Phosphoreszenzfähigkeit wurde nicht gefunden, auch nicht die Andeutung des Bestehens einer solchen. Die tiefste benutzte Temperatur, -180^0, unterscheidet sich in bezug auf die Wirksamkeit der Erdalkaliphosphore im allgemeinen in nichts von jeder anderen unter der oberen Grenze gelegenen Temperatur.

Besonders helles Leuchten entwickeln bei -180^0 die Baryumphosphore; man findet bei diesen, entsprechend den niederen Temperaturgrenzen ihrer Banden, überhaupt das ganze Erscheinungsgebiet nach der Kälte hin verschoben im Vergleich mit den *Sr*- und *Ca*-Phosphoren.

Neue, vorher unsichtbar gewesene Banden können bei geänderter Temperatur überall zwischen -180^0 und der oberen Grenze auftauchen und zu großer Helligkeit kommen, während alte verschwinden. Als hervorragende Beispiele für sehr mannigfachen Bandenwechsel bei Temperaturänderung sind die Wismutphosphore des *Ca* und *Sr* zu nennen; als gegenteilige Beispiele die *Cu*- und *Pb*-Phosphore derselben Erdalkalien, deren Hauptbanden von so großer Temperaturbeständigkeit

sind, daß der Charakter des Emissionsspektrums im ganzen untersuchten Temperaturgebiet fast der gleiche blieb.

Bemerkenswert ist, daß einige Banden zwei Maxima der Intensität besitzen, eines in der Kälte und eines in der Hitze, wobei die Frage noch unentschieden gelassen ist, ob es sich dabei etwa um die Übereinanderlagerung zweier verschiedener, spektral sehr benachbarter Banden handelt.

7. Eine eigentümliche, gegenseitige Beeinflussung verschiedener Banden desselben Phosphors wird zuweilen bemerkbar, wenn beim Durchlaufen der Temperaturskala eine neue Bande im Spektrum erscheint. Es kann dann eine gegenseitige Störung des Nachleuchtens der neuen und der alten bereits vorher vorhanden gewesenen Banden eintreten.

Als auffallendstes Beispiel hierfür ist *CaNiFl* zu nennen. Bei -180^0 ist die gelbe β-Bande allein im Spektrum und zeigt gutes Nachleuchten. Bei etwa -70^0 kommt die rote α-Bande hinzu und β beginnt zurückzutreten; dabei ist das Nachleuchten beider Banden so lange fast völlig aufgehoben, als sie gleichzeitig nebeneinander bestehen. Erst nachdem α alleinherrschend geworden ist, bei etwa $+17^0$, findet wieder gutes Nachleuchten statt.

Wie in diesem, so ist auch in vielen anderen Fällen das Erscheinen einer neuen Bande mit Herabsetzung der Dauer der Gesamtemission verbunden.

8. Ganz allgemein gilt es, daß die Emissionsbanden in der Kälte schmäler, schärfer begrenzt werden, in der Hitze breiter, verwaschener. Dadurch trennen sich die verschiedenen, gleichzeitig vorhandenen Banden am besten bei tiefen Temperaturen; in der Hitze dagegen fließen dicht nebeneinander liegende Banden leicht zu einem Kontinuum zusammen. Bei den Baryumphosphoren, welche niedrige Temperaturgrenzen haben, tritt dies schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Sind die in der Hitze gleichzeitig vorhandenen Banden nicht in einer Gruppe beisammengelegen, sondern über das ganze Spektrum verstreut, so ist die Folge des Zusammenfließens ein gleichmäßig erhelltes, kontinuierliches Spektrum und entsprechend fahle, weißliche Farbe des Phosphoreszenzlichtes."

Alles dies gilt für den Fall, daß die Temperatur des Phosphors während der ganzen Dauer eines Versuchs konstant gehalten, aber bei den verschiedenen Versuchen verschieden gewählt wird. Bei schneller Temperaturänderung treten besondere Erscheinungen hervor. Temperaturanstieg verstärkt im allgemeinen die Lichtemission eines vorbelich-

teten Phosphors, Temperaturabstieg schwächt sie, eine bereits lange bekannte Erscheinung, welche wohl zuerst am Flußspat bemerkt wurde. Die Resultate der Verfasser lassen sich in die folgenden Behauptungen zusammenfassen:

1. „Ohne vorhergegangene Belichtung erfolgt kein Aufleuchten bei Temperaturanstieg. Hat der Phosphor durch sehr langes Liegen im Dunkeln oder, schneller, durch Erhitzen bis zur oberen Temperaturgrenze all sein Leuchten einmal verausgabt, so bringt keinerlei Erhitzung, oder Abkühlung und Wiedererhitzung, ihn zum nochmaligen Aufleuchten. — Man kann daher die Erscheinung des Aufleuchtens beim Erhitzen zutreffend als ein Austreiben der vorher erregten Phosphoreszenz durch die Hitze bezeichnen.

Das Austreiben kann auf einmal oder auch in beliebigen Etappen geschehen, wobei jede folgende Erhitzung nur mehr so viel Leuchten liefert, als von der vorhergegangenen übrig gelassen war. (Für eine scheinbare Ausnahme beim Flußspat kann eine annehmbare Erklärung gegeben werden.)

2. Die während des Temperaturanstieges erfolgende Lichtemission eines vorbelichteten Phosphors hat dieselbe spektrale Zusammensetzung wie sein Nachleuchten bei konstanter Temperatur, und zwar in jedem Augenblicke des Anstieges wie dasjenige Nachleuchten, welches der augenblicklich durchlaufenen Temperatur entspricht. Es erscheinen also stark diejenigen Banden des Phosphors, welche bei der eben durchlaufenen Temperatur Dauerbanden desselben sind, schwächer die Banden, welchen bei dieser Temperatur schnelleres Abklingen eigen ist, und gar nicht die Momentanbanden dieser Temperatur.

Damit sind die Erscheinungen des Aufleuchtens beim Erwärmen vollkommen zurückgeführt auf das Verhalten bei konstanter Temperatur.

Die Sätze 1. und 2. können in die Behauptung zusammengefaßt werden, das Aufleuchten beim Erhitzen sei nicht als eine besondere Art der Erregung des Phosphors durch Wärmezufuhr aufzufassen, sondern es sei eine durch Herbeiführung geeigneter Temperatur ausgelöste Verausgabung bereits vorher erregt gewesenen Nachleuchtens oder, anders ausgedrückt, Verausgabung aufgespeichert gewesener Erregung.

3. Belichtet man einen Phosphor bei höherer, aber noch nicht über der Grenze seines Nachleuchtens gelegener Temperatur und kühlt ihn dann im Dunkeln ab, wobei er erlischt, so erscheint bei darauf folgendem Wiedererhitzen solange kaum irgend welches Aufleuchten, bis die Belichtungstemperatur wieder überschritten ist.“

Auf das eingehendste untersucht wurde weiter die Erregung der

Phosphoreszenz bei einer großen Anzahl von Phosphoren. Die diesbezüglichen Resultate können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. „Jede Phosphoreszenzbande hat ihre besondere spektrale Erregungsverteilung, d. h. ihren besonderen Zusammenhang zwischen der Länge der erregenden Lichtwellen und der Intensität des erregten Phosphoreszenzlichtes. Im Gebiete der sichtbaren und ultravioletten Wellen bis 0,0002 mm Länge finden sich im allgemeinen mehrere Maxima und Minima der Erregung für jede Bande. Nur bei wenigen Banden reicht die Erregung weit ins sichtbare Gebiet hinein; Phosphore, welche solche Banden als Dauerbanden besitzen, müssen durch besonders helles Nachleuchten bei Erregung mit Tageslicht ausgezeichnet sein. Beispiele hierfür sind *Bi*-Phosphore aller drei Erdalkalien, die *BaCu*-, *SrZn*-, *CaNi*-Phosphore und die blauen *SrCu*-Phosphore.

Wenn sichtbares Licht erregend wirken soll, muß es dem Energieprinzip zufolge auch absorbiert werden, was als Eigenfärbung des Phosphors merklich werden kann.

2. Die Stokessche Regel, daß die Wellen des erregten Lichtes stets länger seien als die des erregenden Lichtes, hat sich bei keiner der 64 untersuchten Banden deutlich verletzt gezeigt.

3. Die Dauer einer Bande ist unabhängig von der Art der Erregung, sei es, daß es sich um Licht verschiedener Wellenlänge handele oder auch um andere Erregungsarten (Zinkfunkenlicht und Kathodenstrahlen). Banden, welche beim vorhandenen Zusatz und der gegebenen Temperatur Momentanbanden sind, wurden bei jeder Erregung schnell an- und abklingend gefunden. Ebenso bewährten sich auch Dauerbanden stets als solche; ungünstige Erregung konnte nur die Intensität ihres Erscheinens beeinträchtigen, nicht aber ihr dauerndes Nachleuchten verhindern.

4. Einige (wenn nicht alle) Dauerbanden bedürfen zu intensiver Erregung viel höhere Lichtintensitäten als Momentanbanden.

5. Die spektralen Erregungsverteilungen sind unabhängig sowohl von der Art des Zusatzes als auch von der Temperatur; sie gehören als unveränderliche Attribute zu ihren Banden.

6. Jede Bande speichert ihre eigene Erregung auf, so daß dieselbe von keiner anderen Bande desselben Phosphors verbraucht werden kann.[1]) Neben dem an sich unsichtbaren Prozeß der Aufspeicherung, und un-

1) Wenigstens in erster Annäherung. Daß sekundär die aufgespeicherte Energie einer Bande schließlich doch einer anderen Bande zugute kommen kann, zeigt die von den Verfassern gegebene Erklärung einer Sondererscheinung beim Flußspat, S. 458. Referent.

abhängig von diesem, kann auch noch ein momentaner Leuchtprozeß ablaufen.

7a. Momentanbanden, welche in höherer Temperatur Dauerbanden werden, speichern ihre Erregung in außerordentlich vollkommener Weise auf, so daß sie lange Zeit unvermindert vorhanden bleiben kann, bis durch Erhitzung der Dauerzustand der Bande herbeigeführt wird, in welchem dann der Verbrauch der Erregung unter Aufleuchten eintritt.

7b. Momentanbanden dagegen, welche in höherer Temperatur nicht zu Dauerbanden werden, speichern gar keine Erregung auf.

8. Die Sätze 7a und 7b würden ganz allgemeine Bedeutung erlangen, wenn sich zeigte, daß jede Bande in gewissem, tiefem Temperaturbereich Momentanbande sei, bei höherer Temperatur Dauerbande werde und schließlich bei bestimmter noch höherer Temperatur wieder Momentanbande, um es dann zu bleiben bis zum Verschwinden an der oberen Temperaturgrenze.

Prüft man hieraufhin die Temperatureigenschaften aller Banden der einzelnen Phosphore, so findet man, daß diese Auffassung bei der größeren Zahl von Banden in der Tat unmittelbar der Beobachtung entspricht, so daß die einzelnen Banden nur verschieden sind nach Lage und Umfang der betreffenden Temperaturbereiche, sowie nach Intensität und Dauer ihres Leuchtens in diesen Bereichen; bei einer geringeren Zahl von Banden geht jene Auffassung allerdings über die Beobachtung hinaus; keine Bande widerspricht aber der Auffassung.

Die Verfasser nennen die drei Zustände, welche hiernach jede Bande je nach der Temperatur annimmt: Kältezustand oder unteren Momentanzustand, Dauerzustand, Hitzezustand oder oberen Momentanzustand.

Folgende Fälle sind hervorzuheben:

a) Dauerzustand in mittlerer Temperaturlage ist der gewöhnliche Fall; hierher gehören fast alle Banden hellen Nachleuchtens bei gewöhnlicher Temperatur (Hauptbanden).

b) Fall der Hitzebanden: Hohe Lage des Dauerbereiches. Hier ist der für den oberen Momentanzustand bleibende Raum zwischen dem Ende des Dauerzustandes und der oberen Temperaturgrenze meist sehr eng.

c) Der Fall der Kältebanden bringt es durch die tiefe Lage des Dauerbereiches mit sich, daß der untere Momentanbereich ganz unterhalb der tiefsten benutzten Temperatur, -180^0, liegen kann. Es kann aber sogar der Fall eintreten, daß auch der ganze Dauerbereich unter -180^0 liegt; solche Banden konnten dann immer nur als Momentan-

banden erscheinen, wofür verschiedene Beispiele vorliegen. Das sind die Fälle, in welchen die Auffassung der Verfasser über die Beobachtung hinausgeht.

d) Einige Banden, welche nicht deutlich genug zu beobachten waren, liefern weder Bestätigung noch Widerlegung.

e) Banden, welche zweimal Dauerzustand annehmen, was der Auffassung der Verfasser widersprechen würde, wurden nicht gefunden.

9. Die drei Temperaturbereiche jeder Bande sind von unveränderlicher Lage, denn sie sind unabhängig von der Erregungsart, unabhängig von der Metallmenge und auch unabhängig vom Zusatz."

Die drei Zustände einer Bande werden folgendermaßen charakterisiert:

„Im ersten Zustand, dem „unteren Momentanzustand" oder „Kältezustand" laufen bei erregender Belichtung zwei die Bande betreffenden Prozesse gleichzeitig im betreffenden Phosphor ab, nämlich erstens schnell an- und abklingendes Leuchten der Bande, und zweitens eine mit der Dauer und der Intensität der Belichtung asymptotisch anwachsende Aufspeicherung von Erregung. Diese Aufspeicherung ist in diesem ersten Zustande von außerordentlicher Vollkommenheit, d. h. sie bleibt für außerordentlich lange Zeiten im Phosphor erhalten, ohne zum Leuchten der Bande verbraucht zu werden. Beide Prozesse, der momentane Leuchtprozeß und die Aufspeicherung, werden zwar durch dieselben erregenden Lichtwellen von bestimmten Längen betätigt, verlaufen aber unabhängig voneinander; einer derselben kann auch zurücktreten bis zum Fehlen. Fehlt der erste Prozeß, so bleibt die Bande in diesem Kältezustande völlig unsichtbar; erst nachträgliche Überführung in den zweiten Zustand, durch Erhöhung der Temperatur, macht die erfolgte Aufspeicherung sichtbar dadurch, daß sie dann dem Verbrauch zum Leuchten der Bande verfällt. Fehlt der zweite Prozeß, so leuchtet die Bande zwar, aber es wird nichts aufgespeichert.

Im zweiten Zustande, dem „Dauerzustande", wird gleichzeitig sowohl Erregung aufgespeichert, als auch solche zum Leuchten der Bande verbraucht. In diesem Zustande ist also die Aufspeicherung von minderer Vollkommenheit als im ersten Zustande; sie verfällt mindestens zum Teil unvermeidlich dem genannten Verbrauch, welcher sofort mit dem Eintritt der Erregung beginnt. Die Aufspeicherung wächst übrigens asymptotisch mit der Dauer und der Intensität der erregenden Belichtung, wie im ersten Zustand. Was in diesem zweiten Zustand bei erregender Belichtung sichtbar wird, ist allmähliches Anklingen der Bande, entsprechend der asymptotisch steigenden Aufspeicherung, welche

auch steigenden Verbrauch zur Folge hat; nach Schluß der Belichtung allmähliches Abklingen der Bande, entsprechend dem allmählichen Verbrauch noch aufgespeichert gebliebener Erregung.

Im dritten Zustand, dem „oberen Momentanzustand" oder „Hitzezustand" der Bande, findet Aufspeicherung nicht mehr statt; schnell an- und abklingendes Leuchten ist alles, was erregende Belichtung noch hervorbringt. Der Bereich dieses Zustandes endet bei der oberen Grenztemperatur der betreffenden Bande, wo deren Erregbarkeit durch Licht aufhört.

Die drei Zustände bestehen zwar jeder in besonderem, meist wohl erkennbarem, für die betreffende Bande charakteristischem Temperaturbereich, sie gehen aber an den Grenzen sowohl als auch innerhalb dieser Bereiche allmählich mit ihren geschilderten Eigenschaften in einander über.

Da sowohl im oberen als im unteren Momentanzustand der Prozeß des momentanen Leuchtens vorgefunden wird, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß er im dazwischenliegenden Dauerzustand ganz und allgemein fehle. Merklich müßte er werden neben dem Hauptprozeß dieses Zustandes durch besonders beschleunigte Intensitätsänderung am Anfang des An- und Abklingens von Dauerbanden, wovon allerdings die photometrischen Beobachtungen im allgemeinen nichts zeigten, soweit es sich um Erregung mit Licht handelt. Bei Erregung mit langsamen Kathodenstrahlen geringer Intensität wurden jedoch Dauerbanden durchaus momentan an- und abklingend gefunden, so daß in diesem Falle der Prozeß des momentanen Leuchtens nicht nur vorhanden erscheint im Dauerzustand, sondern sogar für sich allein ablaufend, während der Hauptprozeß durch die genannte Erregung nicht merklich betätigt wird."

Soviel über die Eigenschaften der einzelnen eingehender studierten Banden. Geht man dazu über, die Banden der verschiedenen Phosphore miteinander zu vergleichen, so sind gewisse **Analogien** nicht zu verkennen, welche bestehen nicht nur zwischen Banden desselben Metalls in verschiedenen Erdalkalisulfiden, sondern auch zwischen Banden verschiedener Metalle in demselben Sulfid, Analogien, welche bis jetzt jedoch noch keiner exakten Fassung fähig sind. Die Verfasser vergleichen sie mit den chemischen Analogien der Metalle, denen sie auch darin ähnlich sind, daß sie gruppenweise bestehen, und zwar sind die Gruppen, in welche Lenard und Klatt die Metalle bezüglich ihrer Phosphoreszenzbanden einordnen: *Cu*, *Pb*, *Ag*, *Zn*; *Mn*, *Ni*; *Bi*, *Sb*.

Von den Eigenschaften, auf welche die verschiedenen Banden miteinander verglichen werden können, Lage im Spektrum, Einfluß der Temperatur, Einfluß der Zusätze, spektrale Erregungsverteilung, liefert der Einfluß der Temperatur die besten Analogien; doch zeigt sich, daß die dabei gefundenen Analogien der Banden sich meist auch auf die anderen Eigenschaften erstrecken.

Die Metalle der Kupfergruppe besitzen zwei im Spektrum weit auseinander liegende Banden bez. Bandengruppen mit Dauerzustand bei gewöhnlicher Temperatur, oder doch in der Nähe derselben, α und β beide großer Intensität und Dauer fähig, und zwar die minder brechbare, α, meist mit *Na*-Zusätzen, die brechbarere, β, mit *K*-Zusätzen, was einen großen Einfluß der Zusätze auf die Farbe des Nachleuchtens bei gewöhnlicher Temperatur zur Folge hat.

Die Metalle der Mangangruppe haben nur je eine Hauptbande, α, im sichtbaren Gebiet mit Dauerzustand bei gewöhnlicher Temperatur, weshalb Zusätze bei dieser Temperatur die Farbe des Nachleuchtens nicht beeinflussen können. In der Kälte wird übereinstimmend eine andere Bande, β, zur Hauptbande.

Die Wismutgruppe ist durch eine große Mannigfaltigkeit an intensitäts- und dauerfähigen Banden ausgezeichnet. Die Temperaturbereiche sind sehr verschieden gelegen; der Einfluß der Temperatur auf die Phosphoreszenzfarbe ist daher sehr bedeutend. Dagegen beeinflussen die Zusätze die Farbe des Nachleuchtens bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig, weil die bei dieser Temperatur Dauerzustand besitzenden Banden im Spektrum meist sehr nahe beieinander liegen.

Untersucht man speziell die Banden eines und desselben Metalls bei den drei Erdalkalien, so findet man in der Kupfergruppe und bei den *Bi*-Phosphoren eine Verschiebung der als analog einander zugeordneten Banden nach dem Rot hin in der Reihenfolge *Ca*, *Sr*, *Ba*, während die *Mn*-Phosphore sich dieser Regel nicht einfügen.

Allgemeiner und deutlicher gilt dagegen die Regel der Verschiebung nach Rot hin beim Übergang von *Ca* zu *Sr* zu *Ba* für die spektralen Erregungsverteilungen analoger Banden derselben Metalle, und zwar sowohl bezüglich der ganzen spektralen Erregungskurve als auch bezüglich der Lage des Schwerpunktes innerhalb der Verteilung selbst.

Gemeinsame Banden aller *Ca*-, aller *Sr*- oder aller *Ba*-Phosphore sind nicht vorhanden. Banden in gleicher spektraler Lage sind doch stets nach Erregungsverteilung oder Temperatureigenschaften unterschieden. Ebensowenig bestehen gemeinsame Erregungsverteilungen oder auch nur gemeinsame Maxima der Erregungskurven.

Das mitgeteilte Versuchsmaterial führt in seiner Gesamtheit die Verfasser zu der Erkenntnis, daß sowohl das emittierte Phosphoreszenzlicht als auch die Absorption des erregenden Lichtes durch die in den Phosphoren befindlichen Metallatome bewirkt wird (wodurch sich auch erklärt, daß chemisch ähnliche Metalle analoge Phosphoreszenzbanden haben), daß aber an den Bestimmungsstücken der Absorption und Emission auch das Sulfidmolekül mitbeteiligt ist. Den Molekülen des Zusatzes fehlt dagegen eine solche Mitbeteiligung, da sie weder auf die spektrale Lage der Banden noch auf deren spektrale Erregungsverteilung von Einfluß sind; sie bewirken nur eine bevorzugende Auswahl unter den durch die Natur des Metallatoms zusammen mit dem Sulfid als möglich gegebenen Schwingungsdauern.

Auf die von den Verfassern ausgearbeiteten Reinigungs- und Präparationsmethoden kann hier nicht näher eingegangen werden. Es mögen nur einige Hauptergebnisse angeführt werden, zu welchen sie hierbei gelangt sind.

Metallfreie Präparate sind keine Phosphore. Die an gereinigtem Sulfid mit Zusatz beobachteten Phosphoreszenzen sind nicht diesen Stoffen selbst, sondern den in ihnen vorhandenen Metallspuren — vornehmlich *Cu* und *Mn* zuzuschreiben, von solcher Geringfügigkeit, daß sie allen bekannten Trennungs- und Nachweisungsmethoden entgehen. Schon 0,000005 Gewichtsteile *Cu* genügen, um an reinen Präparaten deutliche Kupferphosphoreszenz zu ergeben, während auf chemischem Wege weniger als 0,000012 Gewichtsteile nicht mehr nachweisbar sind. Es bieten daher die Phosphoreszenzen der Metalle in den Erdalkalisulfiden ein außerordentlich empfindliches Mittel zur Nachweisung geringster Metallmengen.

Bezüglich des Verhaltens zusatzfreier Präparate lassen sich die Beobachtungen dahin zusammenfassen, daß Erdalkalisulfide ohne Zusatz, mit oder ohne Metall, sich überhaupt nicht wie Phosphore verhalten oder doch nur in so geringem Grade wie solche, als es bei dem unvermeidlichen Mitwirken ungewollter Zusätze und der großen Empfindlichkeit für geringe Zusatzmengen erwartet werden muß.

Über die Wirkungsweise der Zusätze äußern sich die Verfasser dahin, daß sie das wesentliche der Wirkung erblicken in einer Annäherung der Atome des wirksamen Metalls, bez. der Moleküle von dessen Sulfid, an die Moleküle des Erdalkalisulfids. Durch diese Annäherung wird erst das Zusammenwirken beider möglich, wie es in Gestalt der Emissionsbanden zutage tritt, deren Eigenschaften vom Metall wie vom Erdalkalisulfid abhängen. Damit steht im Einklang,

daß alle guten Zusätze entweder selbst schmelzbare Körper oder doch fähig sind, durch Umsetzung solche zu bilden. Durch die gegenseitige Lösung ist die Bildung besonderer Molekularkomplexe, Sulfid und Zusatz samt dem Metall enthaltend, anzunehmen.

Nach Ansicht der Verfasser ist reines Zinksulfid, ohne Metall, ohne Zusatz, bei geeigneter molekularer Struktur ein sehr guter Phosphor. Da nun Zink als wirksames Metall nachgewiesen ist, so fassen die Verfasser phosphoreszierendes Zinksulfid auf „als einen Phosphor, in welchem das Erdalkalisulfid durch Zinksulfid ersetzt ist, in welchem Zink das wirksame Metall ist, und welcher eines Zusatzes zur Verbindung beider nicht bedarf, da sie bereits in einem und demselben Molekül sich vereinigt finden". Ob diese Einfügung in das Schema nicht eine etwas gewaltsame wäre, möchte der Referent dahingestellt sein lassen; sie erscheint aber unnötig nach den Ergebnissen von Hoffmann und Duca, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 37, 3407 und von Grüne, ebenda 37, 3076 (1904), welche es wahrscheinlich machen, daß die Phosphoreszenz auch hier durch Spuren fremder Metalle, besonders *Cu* und *Mn*, bedingt ist.

In den Schlußbetrachtungen geben die Verfasser ihre Vorstellungen über die Emissionszentren der Phosphoreszenzbanden, zu welchen sie durch das Studium der Erscheinungen geführt worden sind. Da eine auszugsweise Wiedergabe dieser Vorstellungen nicht wohl angängig ist, so sei das Schlußkapitel wortgetreu und ohne Kürzungen hierher gesetzt.

„Betrachtet man nach Kenntnis des Vorhergegangenen einen Phosphor, so muß derselbe als ein Gemisch mehrerer, verschiedener Sorten von Emissionszentren erscheinen; für jede Bande eine Sorte, und jedes Zentrum selbständig und in der Hauptsache unabhängig von den anderen funktionierend.

Jedes dieser Zentren muß die besonderen Eigenschwingungsdauern der Absorption (Erregungsverteilung) und der Emission besitzen, welche der betreffenden Bande zugehören. Als wesentliche Bestandteile der Zentren sind Atome des Metalls, Erdalkalimetalls und Schwefels anzusehen, welche zusammen maßgebend sind für die Möglichkeiten jener Schwingungsdauern.

Die Zusätze, Glühtemperatur und ähnliche Faktoren, welche nur eine bevorzugende Auswahl unter den durch Metall und Erdalkali als möglich gegebenen Schwingungsdauern bewirkten, und zwar unter ersichtlicher Beeinflussung der molekularen Struktur des Phosphors, erscheinen danach bestimmend für die Art der Bindung oder Gruppierung,

zu welcher die genannten wesentlichen Bestandteile der Zentren bei der Bereitung des Phosphors zusammentreten. Druck zerstört die als Zentren wirksamen Gruppierungen.

Jedes Zentrum muß dreier verschiedener, ineinander übergehender Zustände fähig sein und diese je nach der Temperatur annehmen, dabei aber unveränderlich seine Eigenschwingungsdauern beibehalten.

In Bezug auf die Unveränderlichkeit der Schwingungsdauern und die Zugehörigkeit zum Metallatom sind Phosphoreszenzbanden und Spektralserien eines Metalls einander analog. Beide stellen Reihen möglicher Schwingungszustände des Metallatomes dar, von welchen aber in einem bestimmten Atom auf einmal hier wie dort immer nur einer statthat; je ein Zentrum kann nur eine Bande emittieren, wie auch nur eine Spektralserie von einem Atom auf einmal erscheint. Gemeinsam ist auch hier wie dort, daß die Auswahl dieses einen Zustandes durch Einflüsse chemischer Art bewirkt erscheint, nämlich durch die anderen Atome des Zentrums und deren Gruppierung im Falle der Phosphoreszenzbanden und durch die im elektrischen Bogen sowie auch in anderen Flammen schichtenweise verschiedene chemische Beschaffenheit der Umgebung im Falle der Spektralserien. Ebenfalls gemeinsam ist hier wie dort die spektrale Verbreiterung mit steigender Temperatur, sowie die Verminderung der Intensität durch gleichzeitiges Vorhandensein eines anderen Metalls, welche letzteren Analogien allerdings mehr indirekter Art zu sein scheinen.

Nach dem über den Einfluß der Metallmenge Gefundenen können nur wenige Atome des Metalls in je einem Zentrum angenommen werden, ebenso aber auch nicht besonders viele Atome des Erdalkalis oder Schwefels. Denn das Erdalkalisulfid eines Phosphors war ohne Beeinträchtigung oder Abänderung der Phosphoreszenzfähigkeit in sehr weitgehendem Maße ersetzbar durch mancherlei andere Substanz; es kann danach in seiner Hauptmenge nur als inaktives Füllmaterial gelten, welches weder bei der Aufnahme der Erregung, noch bei deren Verausgabung beteiligt ist. Auch die Annahme, daß dieses Füllmaterial mit der Aufspeicherung der Erregung zu tun habe, findet keinen Anhalt; denn es kann beispielsweise in einem und demselben Phosphor eine bestimmte Bande sehr vollkommene Erregungsaufspeicherung haben (unteren Momentanzustand) und gleichzeitig eine andere Bande unvollkommene Aufspeicherung (Dauerzustand). Danach scheint die große Menge inaktiven Füllmaterials nur den Zweck zu haben, die Bildung zu stark metallhaltiger, unwirksamer Atomgruppierungen bei der Herstellung des Phosphors zu verhindern.

Zur Frage, worin die Wirkung des erregenden Lichts auf die Zentren bestehe, kann bemerkt werden, daß man gegenwärtig nur eine Wirkung von Licht auf Metall oder Metallsulfid kenne, welche in Betracht kommen könnte; die lichtelektrische Wirkung, von welcher gezeigt ist, daß sie in dem Austritt negativer Quanten aus den Metallatomen bestehe, wobei die Energie, soweit zu sehen, nicht dem erregenden Lichte, sondern dem Innern des Metallatoms entstammt. Es mag dazu hervorgehoben werden, daß die Sulfide der von uns als wirksam konstatierten Metalle, als Blenden und Glanze bekannt, der genannten Wirkung in hervorragendem Maße zugänglich sind, und daß durch Untersuchungen der Herren Elster und Geitel bereits seit langer Zeit tatsächliches Bestehen der lichtelektrischen Wirkung bei den Phosphoren, sowie auch bei anderen phosphoreszenzfähigen Substanzen außer Zweifel gesetzt ist.

Der lichtelektrischen Wirkung völlig analog ist die durch Kathodenstrahlen erregte Sekundärstrahlung an festen Körpern. Hierdurch wird es in der berührten Auffassung von selbst verständlich, daß Kathodenstrahlen nicht wesentlich anders erregend wirken als Licht.

Wenn die Erregung im Austritt von Quanten aus dem Metallatom besteht, kann der Verbrauch der Erregung Rückkehr dieser Quanten sein mit oszillatorischer Annäherung an ihre ursprünglichen Bahnen in den Dynamiden des Atoms. Es fiele dann die Möglichkeit des Verbrauches von Erregung zusammen mit der Möglichkeit elektrischer Strömung innerhalb des vom Zentrum eingenommenen Raumes. Letztere Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit in Körpern von der chemischen Beschaffenheit der Phosphore, hängt aber in der Tat im allgemeinen so mit der Temperatur zusammen, wie es den Eigenschaften der drei Temperaturzustände der Banden entspricht.“

II. Percy Waentig, Zum Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide. Zeitschr. f. physikalische Chemie **51**, 435—472, 1905.

Wie bei der vorhergehenden Arbeit von Lenard und Klatt sind auch bei Waentig Erdalkalisulfidphosphore Gegenstand der Untersuchung, welche in letzter Instanz die Lösung der Aufgabe bezweckte, an den phosphoreszierenden Stoffen chemische Änderungen nachzuweisen und womöglich deren Art zu ermitteln, in Verfolg der zuerst von E. Becquerel angedeuteten Möglichkeit, daß die Erscheinung der Lumineszenz in chemischen Vorgängen ihre Ursache hätte. Dieses Ziel ist allerdings, wie von vornherein bemerkt sei, durch die Arbeit nicht er-

reicht worden. Dagegen hat sie das Verdienst, durch ein eingehendes Studium der Entstehungsursachen gut phosphoreszierender Präparate unsere Vorstellungen über deren physikalische Konstitution wesentlich gefördert zu haben. Während Lenard und Klatt dazu kommen, die Erdalkaliphosphore als sehr verdünnte feste Lösungen aufzufassen (ohne allerdings diese Bezeichnung direkt zu gebrauchen), spezialisiert Waentig jene Vorstellung weiter dahin, daß die phosphoreszierenden festen Lösungen bei den gewöhnlichen Untersuchungsbedingungen übersättigt sind und demzufolge metastabile Gebilde darstellen. Diese Auffassung von der Konstitution der Erdalkaliphosphore wird durch ein ausgezeichnetes Versuchsmaterial gestützt. Da jedoch die Phosphore, wenn sie sich als solche betätigen, im Zustande der Übersättigung verbleiben, so trägt dieser neue Gesichtspunkt, wenigstens soweit bis jetzt einzusehen ist, leider nicht dazu bei, zu einer exakten Vorstellung über den Mechanismus des Phosphoreszenzvorganges uns den Weg zu weisen.

Aus dem experimentellen Detail kann hier nur das hauptsächlichste herausgegriffen werden.

Bei der Herstellung der Leuchtpräparate war Wert darauf gelegt, Einwirkung der Tiegelwände und oberflächliche Oxydation zu vermeiden. Am vorteilhaftesten für diesen Zweck erwies es sich, das zu glühende Pulver mit einem Mantel von Erdalkalicarbonat, dem Ausgangsmaterial für die Darstellung des Sulfids, zu umgeben. Dabei mußte allerdings der Übelstand mit in den Kauf genommen werden, daß merkliche Diffusionsvorgänge zwischen Mantel und Sulfid auftraten, welche den Sulfidgehalt des schließlich gewonnenen Leuchtkörpers auf 25 Proz. und weniger herabsetzten.

Der Glühprozeß konnte in einem elektrischen Widerstandsofen eigener Konstruktion in sehr vollkommener Weise geleitet werden.

Die Darstellungsweise der Leuchtpräparate entsprach größtenteils den Angaben von Lenard und Klatt. Das gereinigte Erdalkalicarbonat wurde mit überschüssigem, aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkristallisierten Schwefel möglichst fein verrieben und zu diesem Gemenge das betreffende Schwermetall in Form einer verdünnten Lösung des Nitrats oder Sulfats hinzugefügt. Der entstandene Brei wurde eingedampft, verrieben und das Pulver in einem Porzellantiegel abgebrannt. Nach der Abkühlung wurde das Präparat in der Achatschale mit dem Schmelzmittel („Zusatz" in der Ausdrucksweise von Lenard und Klatt) verrieben; bei Calciumsulfid war dies Na_2SO_4, bei Strontium- und Baryumsulfid reine Flußspatkristalle.

Das so erhaltene feine Pulver wurde von allen Seiten mit dem Erdalkalicarbonatmantel umgeben und in einem unglasierten, geschlossenen Porzellantiegel im elektrischen Ofen bestimmte Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Dann wurde der geschlossene Tiegel auf einem Eisenblech abgekühlt und erst nach dem Erkalten geöffnet, der Leuchtkörper präsentierte sich dann in Gestalt eines harten Steines, der sich von dem umgebenden Mantel leicht und vollständig trennen ließ.

Zur Beobachtung des Phosphoreszenzlichtes wurde der Stein in kleinere Stücke zerbrochen. Belichtet wurde mit einer elektrischen Bogenlampe. Die Beobachtung des Phosphoreszenzlichtes geschah teils okular, ohne Photometer, durch Schätzung, teils auch auf photographischem Wege, mit gewöhnlichen und orthochromatischen Platten.

Bei der versuchten Reindarstellung des Strontiumsulfids verblieb stets eine ganz schwach bläuliche Phosphoreszenz, welche Verfasser auf eine nicht zu beseitigende Verunreinigung mit Eisen zurückführt, da ein Zusatz von Eisen die blaue Phosphoreszenz erhöht. Spektroskopisch untersucht wurde das Phosphoreszenzleuchten nicht.

Ersatz des Schutzmantels durch einen Platintiegel ließ eine deutliche Rosaphosphoreszenz auftreten, welche sich auch bei der sonstigen Darstellungsweise durch Zusatz geringster Mengen eines Platinsalzes erhalten ließ. Ob diese Phosphoreszenz dem Platin als wirksamem Metall eigen oder „durch einen durch dieses nur veranlaßten, die Leuchtfarbe modifizierenden chemischen Prozeß zu erklären ist“, wird dahingestellt gelassen.

Eine eigentümliche Wirkung übt mechanischer Druck auf die Phosphore aus: beim Verreiben in der Achatschale erleidet die Phosphoreszenzfähigkeit starke Einbuße, und gleichzeitig nehmen die vorher nahezu farblosen Präparate eine bestimmte, nicht für das wirksame Schwermetall, sondern für das betreffende Erdalkalimetall charakteristische „Verreibungsfarbe“ an. Calciumsulfid bekommt so eine fleischfarbene, Strontiumsulfid eine rötliche, Baryumsulfid eine grünblaue Verreibungsfarbe. Leuchtsteine aus gemischten Sulfiden ergaben als Verreibungsfarbe die Mischfarbe aus den Eigenfarben der beiden Komponenten.

Die Dichte der verriebenen Präparate erschien vermehrt gegenüber derjenigen der unverriebenen. Der Einfluß der Temperatur auf die Beständigkeit der Verreibungsprodukte ist ein sehr bedeutender: bei Temperaturen oberhalb 100^0 erfolgt Rückverwandlung des Verreibungsproduktes in das phosphoreszierende, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Weitere Versuche stützen die Annahme, die Erscheinung bestehe in der Verschiebung eines Gleichgewichtes zwischen

zwei instabilen Phasen durch äußeren Druck. Für die Rückverwandlung des verriebenen Präparates in das leuchtende scheint die Anwesenheit des Schmelzmittels von großer Wichtigkeit zu sein, indem sie die Umwandlung außerordentlich begünstigt. Andererseits nehmen die schmelzmittelfreien Präparate beim Verreiben auch eine viel schwächere Verreibungsfarbe an als die mit Zusatz eines Schmelzmittels hergestellten, „was seinen Grund einmal in dem Fehlen der spezifisch-katalytischen Wirkung des Schmelzmittels, das seine beschleunigende Kraft in beiden Richtungen betätigen muß, andererseits wohl in der geringeren Härte der möglichst schmelzmittelfrei hergestellten Leuchtsteine hat."

Der größte Teil der Waentigschen Untersuchungen war der Erkenntnis derjenigen Bedingungen gewidmet, deren Beobachtung zur Herstellung möglichst gut leuchtender Phosphore erforderlich ist. Sie führten zu dem Ergebnis, daß maximal leuchtende Präparate dann erhalten werden, wenn das endgültige Produkt bei Zimmertemperatur eine räumlich möglichst konzentrierte homogene Lösung des Schwermetalls darstellt. Von diesem Gesichtspunkt aus kann Waentig den Einfluß der verschiedenen Faktoren, welche bei der Darstellung der Leuchtkörper wirksam sind, folgendermaßen angeben:

„Schmelzmittel wirkt begünstigend:

a) beschleunigt den Lösungsvorgang im inhomogenen Gemenge;
b) verzögert die Abscheidung des Schwermetalls bei der Abkühlung.

Vergrößerung der Abkühlungsgeschwindigkeit wirkt begünstigend. Es wird vollkommenere Übersättigung erzielt, hierdurch einerseits Abscheidung des Schwermetalls, also Lichtabsorption vermieden, andererseits der Schwermetallgehalt, mithin das Leuchtvermögen gesteigert.

Steigerung der Temperatur wirkt:

a) begünstigend, infolge Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur;
b) bei für die betreffende Temperatur übersättigten Lösungen im allgemeinen begünstigend durch die erzielte schnellere Verdampfung des überschüssigen, also ungelösten Schwermetalls; bei für die betreffende Temperatur gesättigten und ungesättigten Lösungen benachteiligend wegen der mit wachsender Temperatur beschleunigten Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung.
c) nachteilig wegen der Beschleunigung der Oxydation des Erdalkalisulfids.

Verlängerung der Erhitzungsdauer wirkt:

a) begünstigend, indem durch sie eine vollständigere Auflösung erzielt wird;

b) bei für die betreffende Temperatur übersättigten Lösungen begünstigend, wegen der Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung; bei für die betreffende Temperatur gesättigten oder ungesättigten Lösungen benachteiligend, weil die Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung vergrößernd;

c) nachteilig, infolge der Beschleunigung der Oxydation des Erdalkalisulfids.

Vergrößerung der Gesamtmenge wirkt:

a) begünstigend, indem es die beschriebenen Vorgänge an der Oberfläche reduziert;

b) benachteiligend, indem es die Abkühlungsgeschwindigkeit und somit den Grad der Übersättigung verringert."

Es sei noch bemerkt, daß es sich zur Erzielung gleichmäßig leuchtender Präparate als vorteilhaft erwies, an Stelle des nach dem ersten Abbrennen entstehenden Sulfidmenges, das farbige Verreibungsprodukt des einmal geglühten Sulfids zu verwenden.

Die Versuche des Verfassers, die chemische Theorie der Phosphoreszenz selbst experimentell zu stützen, sind, wie bereits eingangs erwähnt, als erfolglos zu bezeichnen. Umgeben des Leuchtpräparates mit Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff blieb, trotzdem die Versuchsdauer zwei Jahre betrug, ohne jeden Einfluß auf das Leuchtvermögen. Zwei gleichartige Proben in gleicher Atmosphäre, die eine intermittierend belichtet, die andere im Dunkeln aufbewahrt, unterschieden sich in nichts und ebensowenig unterschieden sich die Proben, die sich in den Gefäßen mit den verschiedenen Gasfüllungen befanden. Auch Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol ließen keine Änderungen zwischen belichteten und unbelichteten Proben erkennen.

Die Hauptergebnisse seiner Untersuchung faßt Waentig schließlich, wie folgt, zusammen:

1. „Die Theorie, wonach zu einem merklichen Nachleuchten phosphoreszierender Erdalkalisulfide die Anwesenheit kleiner Mengen gewisser Schwermetalle in gelöster Form erforderlich ist, wurde durch meine Versuche bestätigt; denn es gelang, durch weitgehende Reinigung ein fast nicht leuchtendes Strontiumpräparat von normalem Sulfidgehalt zu gewinnen und die noch übrigbleibende schwach blaue Phosphores-

zenz als eine Wirkung des Eisens zu erkennen. Auch Platin scheint nach meinen Versuchen in sehr geringer Konzentration phosphorophore Wirkung zu haben.

2. Auch nach meinen Versuchen nimmt die Stärke des Leuchtens mit wachsendem Schwermetallgehalt fortgesetzt zu, solange das Metall vollkommen homogen gelöst ist; denn es gelang, den Gehalt unter gewissen Bedingungen über die „Optimaldosis" zu steigern und hiermit die Leuchtkraft zu erhöhen.

3. Die Löslichkeit des Schwermetalls nimmt mit steigender Temperatur zu und ist offenbar bei Zimmertemperatur äußerst gering; sämtliche leuchtende Präparate stellen daher bei Zimmertemperatur weitgehend übersättigte Lösungen dar.

4. Es ist mir bis zu einem gewissen Grade gelungen, die Wirksamkeit der mannigfaltigen, bei der Herstellung phosphoreszierender Erdalkalisulfide maßgebenden Faktoren im einzelnen zu erklären und die verschiedenen gleichzeitig verlaufenden Vorgänge zu trennen. Unter Berücksichtigung der sich hieraus ergebenden Vorschriften zur Erlangung optimal leuchtender Sulfide war es mir möglich, Präparate herzustellen, die die auf gewöhnlichem Wege gewonnenen an Leuchtkraft übertrafen.

5. Phosphoreszierende Erdalkalisulfide gehen beim Verreiben in gefärbte, nicht leuchtende Pulver über, deren Farbe für das Erdalkalisulfid charakteristisch ist, nicht aber von dem Schwermetall, mithin auch nicht von der Phosphoreszenzfarbe abhängt. Der Übergang der weißen in die farbige, resp. der leuchtenden in die nichtleuchtende Form erfolgt unter Abnahme des Volumens und Aufnahme von Arbeit: die farbigen Pulver stellen daher, verglichen mit den leuchtenden Präparaten, instabile Produkte dar. Es gelang, die beiderseitige Umwandlung bei ein und derselben Temperatur auszuführen.

6. Auch bei über sehr lange Zeit ausgedehnter intermittierender Belichtung kann, selbst bei Gegenwart mannigfaltiger Akzeptoren, keine chemische Änderung im Sinne einer Abnahme des Leuchtvermögens bei den leuchtenden Sulfiden konstatiert werden."

III. Albert Dahms, Beiträge zur Kenntnis von den Erscheinungen der Phosphoreszenz. Habilitationsschrift. Leipzig 1903. (43 Seiten, 4 Tafeln): sowie Annalen der Physik **13**, 425 bis 463, 1904.

Die Arbeit des Referenten befaßt sich mit einer wesentlich anderen Seite der Phosphoreszenzvorgänge als die beiden vorhergehenden Unter-

suchungen, nämlich mit dem Studium der Phosphoreszenzauslöschung durch Bestrahlung.

Daß ein phosphoreszenzfähiger Körper, der durch passende Belichtung zur Lichtemission erregt ist, diese durch andersartige Belichtung einbüßen kann, ist zuerst von Seebeck und unabhängig von diesem sehr viel später von Edmond Becquerel gefunden worden, und zwar zeigte sich beiden Forschern, daß die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht die Phosphoreszenz gut erregt, diejenige mit langwelligem Licht dagegen eine bereits anderweitig erregte Phosphoreszenz zerstört. Die diesbezüglichen Ergebnisse Becquerels gehen insoweit über die Beobachtung Seebecks hinaus, als Becquerel gefunden hat, daß die Grenze zwischen Phosphoreszenz erregenden und Phosphoreszenz auslöschenden Strahlen für einen bestimmten Phosphor im Spektrum keine scharfe ist, sondern daß hier ein gewisser Übergang existiert, indem ein bestimmtes Spektralgebiet — bei den Becquerelschen Phosphoren dasjenige zwischen den Fraunhoferschen Linien *F* und *G* — je nach den Umständen sich als Phosphoreszenzerreger oder als Phosphoreszenzzerstörer betätigen kann.[1]) Die Partie *F* bis *G* des Spektrums spielt nach E. Becquerel die Rolle eines „modérateur", eines Mittlers: „sie macht die Substanz leuchtend, welche es noch nicht ist; aber diese kann einen gewissen Grad (des Leuchtens) nicht überschreiten, über welchen hinaus die Strahlen eine Verminderung des ausgesandten Lichtes bewirken."

Draper[2]) hat zuerst phosphorographische und photographische Methoden kombiniert, und Fomm[3]) hat in weiterer Verfolgung dieses Weges das phosphorographische Bild des Sonnenspektrums photographisch fixiert vom Ultraviolett bis Ultrarot, soweit als der von ihm benutzte Phosphor, die Balmainsche Leuchtfarbe, sich als empfänglich erwies. Dabei hat Fomm gefunden, daß seine Phosphoreszenzplatte nicht nur durch die langwelligen Strahlen ausgelöscht wurde, sondern daß auch ein kurzwelliges Spektralgebiet, zwischen 0,000384 und 0,000396 mm Wellenlänge, eine ähnlich geartete Wirkung auf die Phosphoreszenzplatte ausübt. Darüber hinaus ging die gelegentliche Beobachtung Fomms nicht, und die Angabe des Referenten meiner Arbeit in den „Beiblättern zu den Annalen der Physik"[4]), „Fomm habe gezeigt, daß an der Grenze zwischen Violett und Ultraviolett

1) E. Becquerel, „La Lumière", Tome I, 303, 304, 1867.
2) J. W. Draper, Phil. Mag. (5) **11**, 160, 1881.
3) E. Lommel, Wied. Ann. **40**, 681—690, 1890.
4) H. Kauffmann, Beibl. **27**, 1085, 1903.

Strahlen vorhanden sind, welche bei der Balmainschen Leuchtfarbe die Phosphoreszenz nicht nur lebhaft anregen, sondern auch schon bestehende wieder auszulöschen vermögen", muß als unrichtig und irreführend bezeichnet werden. Das Verdienst, in diesem speziellen Falle wie auch in anderen Fällen die Umkehrungsphänomene der Phosphoreszenz in ihrer großen Allgemeinheit erkannt und studiert zu haben, muß vielmehr Referent durchaus für sich in Anspruch nehmen.

Was nun die Untersuchungen des Referenten selbst betrifft, welche durch die Ungunst der Verhältnisse einen Zeitraum von etwa fünf Jahren beanspruchten, so wurde ihnen ihre Richtung durch die oben erwähnte Beobachtung Becquerels und durch die gelegentliche Fommsche Bemerkung gegeben. Es handelte sich für den Referenten darum, durch eine eingehende neue Experimentaluntersuchung — wenn möglich — jene scheinbar nicht zusammenhängenden Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt und damit einem theoretischen Verständnis vielleicht ein wenig näher zu bringen. Höher hatte sich der Referent sein Ziel nicht gesteckt, dieses aber glaubt er erreicht zu haben.

Auf die experimentellen Einzelheiten soll aus Mangel an Raum nicht eingegangen werden, um so weniger, als sie in keiner Beziehung etwas originelles bieten. Dafür glaubt der Referent bei der Wiedergabe seiner Versuchsergebnisse etwas länger verweilen zu dürfen.

Untersucht wurden 1. Balmainsche Leuchtfarbe (Calciumsulfid mit Wismutgehalt), 2. Strontiumsulfid mit Kupfergehalt, 3. Zinksulfid nach Henry, 4. Flußspat (von blaßvioletter Färbung), wie er sich zufällig in der Sammlung des physikalischen Instituts der Universität Leipzig fand, wo diese Untersuchung ausgeführt wurde; und zwar auf alle Wirkungen hin, welche das Spektrum hinsichtlich der Phosphoreszenz auf sie ausübt. Das Spektrum war dasjenige einer elektrischen Bogenlampe, deren Emission allerdings durch zu durchdringende beträchtliche Glasdicken im ultravioletten und ultraroten Gebiet stark filtriert war. Die Untersuchungsmethode war ausschließlich die phosphoro-photographische, so daß subjektive Täuschungen von vornherein ausgeschlossen waren.

Bei der Balmainschen Leuchtfarbe, welche zuerst der Untersuchung unterzogen wurde, fand sich zunächst im Anfang des Ultraviolett die von Fomm beobachtete Phosphoreszenz vermindernde Wirkung. Die allgemeine Phosphoreszenz der Platte war in diesen Fällen ziemlich intensiv, indem die Platte gleich nach erfolgter starker Erregung (mittels elektrischen Lichts) der Wirkung des Spektrums ausgesetzt wurde. Die Helligkeit des Spektrums selbst war dagegen relativ ge-

ring. Im Gegensatz hierzu hatte E. Becquerel zumeist mit intensivem Spektrum und vergleichsweise schwach leuchtenden Phosphoren gearbeitet, und dabei niemals eine derartige Phosphoreszenz vermindernde Wirkung so kurzwelliger Strahlen beobachtet. Das brachte den Referenten auf den Gedanken, daß bei dieser Erscheinung der Phosphoreszenzauslöschung nicht sowohl eine spezifische Eigenschaft des betreffenden Phosphors in Frage komme, als vielmehr die Intensitätsverhältnisse zwischen Leuchtplatte und spektraler Bestrahlung bestimmend seien, wofür ein Analogon ja schon in der von E. Becquerel beobachteten, je nach den Umständen verschiedenartigen Wirkung der Strahlen zwischen *F* und *G* vorgelegen hätte. Ein in diesem Sinne angestellter Versuch erhob die Vermutung zur Gewißheit. Eine Phosphoreszenzplatte aus Balmainscher Leuchtfarbe, welche nach ihrer starken Erregung mittels Bogenlichts $1^{1}/_{2}$ Stunde im Dunkeln aufbewahrt war, und deren Leuchtintensität infolgedessen sehr abgenommen hatte, ergab ein ganz anderes phosphorographisches Bild des Spektrums: die Phosphoreszenzauslöschung im ultravioletten Gebiet war durch eine starke Phosphoreszenzvermehrung ersetzt, und gleichzeitig hatte sich die neutrale Grenze zwischen der Phosphoreszenzauslöschung am roten Ende des Spektrums und der anschließenden Phosphoreszenzerregung stark nach den längeren Wellen verschoben. Weitere Versuche zeigten, daß diese Verschiebung um so weiter geht, je schwächer die Phosphoreszenzplatte leuchtet und je intensiver im Vergleich damit das bestrahlende Spektrum gewählt wird.

Beim Strontiumkupferphosphor ergab sich ganz gleichartiges: bei starker Allgemeinphosphoreszenz der Platte außer der Phosphoreszenzverminderung am roten Ende auch ein Gebiet verringerter Phosphoreszenzhelligkeit im Ultraviolett, das sich bei Versuchen mit schwacher Allgemeinphosphorenz der Platte in ein Gebiet kräftiger Phosphoreszenzvermehrung umwandelt. Weiter: Verschiebung der neutralen Grenze zwischen Phosphoreszenzvermehrung und -Verminderung nach dem roten Ende des Spektrums zu, wenn das Intensitätsverhältnis des allgemeinen Phosphoreszenzleuchtens und der spektralen Bestrahlung abnimmt.

Beim Zinksulfid nach Henry[1]) wurde keine Auslöschung im ultravioletten Gebiet beobachtet (was an der geringen Leuchtintensität des benutzten *ZnS* liegen mag), während die Resultate im übrigen qualitativ mit den vorigen übereinstimmten.

Die Tatsache, daß phosphoreszierendes Zinksulfid viel weiter ins

1) Ch. Henry, Compt. rend. **115**, 505—507, 1892.

Ultrarot hinein der auslöschenden Wirkung langwelliger Strahlen zugänglich ist als die Erdalkaliphosphore (etwa bis 0,0015 mm Wellenlänge), wird vom Verfasser zu einem instruktiven Demonstrationsversuch benutzt. „Der durch eine dünne (0,5 mm) Hartgummiplatte hindurchgehende Teil der ultraroten Strahlung einer Argandlampe oder einer elektrischen Glühlampe (erst recht natürlich einer Bogenlampe) wirkt bereits in kürzester Zeit auslöschend auf einen mit phosphoreszierendem Zinksulfid überzogenen Schirm, so daß Gegenstände, welche sich vor der Hartgummiplatte befinden und ultrarote Strahlen nicht hindurchlassen, auf dem hinter der Hartgummiplatte befindlichen Phosphoreszenzschirm sich hell auf dunklem Grunde abbilden. Derart kann man mittels ultraroter Strahlung sozusagen ein leuchtendes Schattenbild eines vor der Hartgummiplatte angebrachten Geldstücks oder der vor die Hartgummiplatte gehaltenen Hand entwerfen. Balmainsche Leuchtfarbe erweist sich für diese Demonstration als nicht geeignet, weil deren Auslöschungsgebiet bei weitem nicht so weit ins Ultrarot hineinreicht, als daß die durch Hartgummi (Ebonit) hindurchgehenden Strahlen auf sie noch eine beträchtliche Wirkung ausüben könnten. Auch stört das bei der Balmainschen Leuchtfarbe sehr stark hervortretende „Anfachungsphänomen."

Zu diesem, von mir herrührenden Demonstrationsversuch[1]) sei es mir gestattet, an dieser Stelle hinzuzufügen, daß, wenn man mit spektral zerlegtem Lichte arbeitet, mit Hilfe eines Zinksulfidschirmes sehr schön auch die Absorption ultraroter Strahlen durch Wasser demonstriert werden kann. Man füge in den Strahlengang zwei Küvetten ein (am besten aus Spiegelglas), die eine gefüllt mit der bekannten Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zur Absorption der sichtbaren Strahlen, die andere mit Wasserfüllung. Man demonstriert zunächst die ultraroten Strahlen, welche vom Wasser noch hindurchgelassen werden, durch die Phosphoreszenzauslöschung, welche sie am Zinksulfidschirm bewirken. Läßt man nun das Wasser aus der betreffenden Küvette ab oder entfernt diese gänzlich, so kommt zu dem bisherigen Auslöschungsgebiet

1) Der Demonstrationsversuch ist auch von F. Giesel in der Physikal. Zeitschrift 4, 862, 1903 beschrieben worden, leider in einer Weise, welche meine Autorschaft nicht zum Ausdruck bringt. Der Hinweis darauf, daß Herr Giesel seine Kenntnis von dem Versuch erst durch eine briefliche Mitteilung des Referenten erlangt hat, ist deshalb wohl nicht überflüssig (vgl. hierzu Wildermanns Jahrbuch der Naturwissenschaften 20, 28, 29, 1904/1905 und Physikal. Zeitschrift 6, 676–677, 1905).

noch ein weiteres hinzu, welches von ultraroten Strahlen größerer Wellenlänge herrührt, die vorher vom Wasser absorbiert wurden.

Was das vorher erwähnte „Anfachungs"-Phänomen betrifft, so bezeichnet man damit die Erscheinung, daß der Auslöschung der Phosphoreszenz durch Erwärmung oder durch langwellige Bestrahlung eine Periode verstärkter Lichtemission voranzugehen pflegt. Bei der Erwärmung beobachtet man dies ausnahmslos; im Falle langwelliger Bestrahlung kann dagegen, wie Referent in dieser Arbeit zuerst gezeigt hat, die „Anfachung" ausbleiben; dies ist nämlich der Fall beim Zinksulfid. Die Becquerelsche Deduktion der Auslöschung oder Verringerung der Phosphoreszenz aus der Wärmewirkung der betreffenden Strahlen muß nach den Ergebnissen beim Zinksulfid wenigstens für diesen Körper als widerlegt bezeichnet werden, und man wird bei einer Theorie dieser Erscheinungen nicht umhin können, die thermischen Wirkungen, welche anscheinend immer anfachender Natur sind, völlig zu trennen von den spezifischen Wirkungen der betreffenden Strahlungsarten, welche je nach den Umständen, indem sie auf eine schnelle Herstellung eines bestimmten Strahlungsgleichgewichtes hinzielen, die vorhandene Phosphoreszenz verstärken oder abschwächen können.

Zu möglichst starker Phosphoreszenzerregung ist es vorteilhaft, ein Strahlenfilter anzuwenden, welches den längeren Wellen, welche die Phosphoreszenz nur auszulöschen vermögen, den Durchgang verwehrt, dagegen die kürzeren Wellen gut hindurchläßt. Der Verfasser empfiehlt nach seinen Versuchen für die Erregung des Zinksulfidschirms, wenn elektrisches Licht oder Sonnenlicht zur Anwendung gelangt, ganz besonders das Blauviolettglas von Schott und Gen., Jena.

Die mit der letzten phosphoreszierenden Substanz, dem Flußspat, angestellten Spektralversuche hatten anfänglich das überraschende Ergebnis, daß selbst bei stundenlang fortgesetzter Exposition sich nur Auslöschungs-, wie Erregungsphänomene feststellen ließen. Dabei war das bestrahlende Spektrum dasjenige des Kraters und des ihm vorgelagerten Teiles des Flammenbogens, während die Phosphoreszenzerregung der Flußspatplatte nur durch den Flammenbogen selbst erregt war, dessen alleinige Anwendung sich als wirksamer erwiesen hatte. Eine Erklärung wird schließlich gefunden in den Annahmen, 1. daß der Flußspat zu relativ starker ultravioletter Phosphoreszenz erregt war, und 2. daß seine Phosphoreszenz nur sehr langsam abklingt, wenigstens von einer gewissen, noch relativ beträchtlichen Intensität des (ultravioletten) Phosphoreszenzlichtes an. Diese Annahmen werden durch entsprechende Versuche als richtig nachgewiesen. Die nicht so wirksame Erregung

der Flußspatplatte durch die Summe von Krater- und Bogenlicht läßt jetzt bei gleicher spektraler Bestrahlung auch erregende Wirkungen konstatieren, und weitere Herabsetzung der allgemeinen (ultravioletten) Phosphoreszenzhelligkeit durch noch weniger wirksame Erregung (direktes Sonnenlicht, diffuses Tageslicht) führt immer weitere Spektralgebiete, welche vorher auslöschend wirkten, in erregende über. Schließlich geht die Phosphoreszenzerregung sogar bis zum Anfang des Ultrarot.

Für ein beim Flußspat auftretendes, anscheinend sehr weit im Ultrarot liegendes Auslöschungsgebiet kann bis jetzt eine in jeder Beziehung befriedigende Erklärung noch nicht gegeben werden.

Jedenfalls lehren die Ergebnisse beim Flußspat, daß diese Substanz wegen ihrer lang andauernden Phosphoreszenz, verbunden mit einer kräftigen photographischen Wirksamkeit ihrer Strahlung, sich ganz hervorragend zum näheren Studium der Phosphoreszenzerscheinungen eignet. Keiner der vom Referenten untersuchten Körper zeigt die Umkehr der Erregungs- und Auslöschungsphänomene der Phosphoreszenz schöner und auffälliger als gerade der Flußspat, bei welchem es ein leichtes ist, je nach Wahl der erregenden Lichtart, ein Gebiet kräftiger Phosphoreszenzverminderung in ein solches kräftiger Phosphoreszenzerhöhung umzuwandeln und umgekehrt. Ein und derselbe Flußspat, welcher, mit dem an ultravioletten Strahlen reichen Flammenbogen kräftig erregt, Auslöschung im ganzen Spektrum bis an die Grenze des im Apparate zu beobachtenden Ultraviolett zeigt, wird umgekehrt, wenn seine Phosphoreszenzhelligkeit vorher auf Null herabgesetzt worden war, vom ganzen Spektrum bis ins Ultrarot hinein zu einem photographisch erkennbaren Phosphoreszenzleuchten erregt; bei mittlerer Allgemeinphosphoreszenz zeigen sich sowohl Auslöschungs- als auch Erregungsgebiete, und die neutrale Grenze zwischen beiden wandert mit zunehmender Phosphoreszenzhelligkeit der Platte stets von Stellen größerer Wellenlänge zu solchen kleinerer Wellenlänge, wie dies durch die der Arbeit beigefügten phosphorographischen Spektrogramme deutlich zum Ausdruck gebracht wird.

In den theoretischen Ausführungen am Schluß versucht der Verfasser zu zeigen, daß seine Versuchsergebnisse sich mit der üblichen Grundvorstellung der Phosphoreszenzvorgänge sehr wohl vereinen lassen.

Die hauptsächlichsten experimentellen Ergebnisse der Arbeit werden folgendermaßen zusammengefaßt:

1. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Phosphoreszenz erregenden und Phosphoreszenz auslöschenden Strahlen besteht insofern nicht, als auch die erregenden Strahlen bei geeigneten Versuchsbedingungen

und bei demselben Material eine Phosphoreszenz vermindernde Wirkung ausüben können. Es ist vielmehr zu sagen: treffen Strahlen bestimmter Wellenlänge und bestimmter Intensität auf einen phosphoreszenzfähigen Körper, so stellt sich ein bestimmtes Strahlungsgleichgewicht her zwischen der auffallenden Strahlung einerseits und der Phosphoreszenzstrahlung andererseits, welches ceteris paribus (bei ungeänderter Wellenlänge, Temperatur usw.) nur abhängt von der Intensität der Strahlung, welche außerdem bestimmend ist für die Geschwindigkeit, mit der dieser stationäre Endzustand sich herstellt. Ist diese Geschwindigkeit groß und die Geschwindigkeit des spontanen Abklingens der Phosphoreszenz klein, so beobachten wir das Phänomen, daß Strahlen, welche an sich die Phosphoreszenz zu erregen imstande sind, auf den vorher zu genügend kräftiger Phosphoreszenz erregten Körper eine Phosphoreszenz vermindernde Wirkung ausüben.

2. Ein phosphoreszierender Körper kann bis zu seinem völligen Erlöschen ganz verschiedene Lichtmengen emittieren, je nachdem das Abklingen freiwillig oder unter Hinzutritt fremder Energien erfolgt. Da der nichtleuchtende Endzustand in allen Fällen anscheinend derselbe ist, ebenso der leuchtende Anfangszustand, so ist es nichts weiter als ein Ausdruck der Tatsachen, wenn wir sagen, daß der Übergang aus dem leuchtenden Anfangszustand in den nichtleuchtenden Endzustand auf verschiedenen Wegen erfolgen kann (nicht nur mit verschiedenen Geschwindigkeiten), je nachdem er spontan oder unter Mitwirkung äußerer Energien sich vollzieht. Über die Gesamtmenge der auf einem dieser Übergänge emittierten Lichtenergie läßt sich a priori nichts bestimmtes aussagen. Beim Zinksulfid steht die Lichtemission des zu kräftiger Phosphoreszenz erregten, dann ultrarot bestrahlten Körpers jedenfalls weit zurück hinter der Lichtemission, welche der sich selbst überlassene, in gleicher Weise erregte Körper verausgabt.

3. Außer den bekannten Wirkungen des Lichtes auf phosphoreszierende Körper, bestehend in Phosphoreszenzerregung und thermischer Wirkung, ist beim Zinksulfid das Vorhandensein einer von diesen Wirkungen verschiedenen, spezifisch auslöschenden Wirkung festgestellt worden, welche nicht auf Wärmewirkung zurückgeführt werden kann.

(Eingegangen 21. August 1905.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

O. W. Richardson, The structure of ions formed in gases at high pressures. Phil. Mag. **10**, 177—179, 1905.

O. W. Richardson, The electrical properties of hot bodies. Brit. Ass. 1904, 472—473.

O. W. Richardson, Note on the positive leak from hot platinum in air at low pressures. Proc. Cambr. Soc. **13**, 58—59, 1905.

A. Wehnelt, On the discharge of negative ions by glowing metallic oxides and allied phenomena. Phil. Mag. **10**, 80—90, 1905.

J. Radakovits, Ionisierung der Gase durch galvanisch glühende Drähte. Wien. Ber. **114**, 759—783, 1905.

W. Hallwachs, Zu einer luftelektrischen Arbeit des Herrn C. Schaefer. Phys. Zeitschr. **6**, 376—377, 1905.

S. Guggenheimer u. **A. Korn,** Divergenz von Elektroskopblättchen im Vakuum infolge von Belichtung. Phys. Zeitschr. **6**, 412—414, 1905.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

P. Langevin, Recombinaison et diffusion des ions gazeux. Journ. de Phys. **4**, 322—333, 1905.

T. Retschinsky, Über die Wiedervereinigung der Ionen in Luft. Ann. Phys. **17** 5[illegible]8—548, 1905.

O. W. Richardson, The structure of ions formed in gases at high pressures. Phil. Mag. **10**, 177—179, 1905.

H. Schering, Der Elster-Geitelsche Zerstreuungsapparat und ein Versuch quantitativer absoluter Zerstreuungsmessung. Diss. Göttingen 1904, 47 S.

E. Bloch, Sur la conductibilité des gaz issus d'une flamme. C. R. **140**, 1327—1329, 1905.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

W. Holtz, Über die Lichtenbergschen Figuren und ihre Entstehung. Phys. Zeitschr. **6**, 319—328, 1905.

W. Holtz, Der negative Büschel mit Stiel und Zweigen in freier Luft. Ann. Phys. **17**, 353—358, 1905.

E. Warburg, Über die Wirkung der Bestrahlung, den Einfluß der Temperatur und das Verhalten der Halogene bei der Spitzenentladung nach Versuchen von E. R. Gorton. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 217—224, 1905.

R. Reiger, Untersuchungen über Entladungen. Erlang. Ber. **37**, 135 S., 1905.

W. Matthies, Über Potentialmessungen in Joddampf. Erlang. Ber. **37**, 7 S., 1905.

Cl. A. Skinner, The evolution of hydrogen from the cathode and its absorption by the anode in gases. Phys. Rev. **21**, 1—15, 1905.

R. Lohnstein, Bemerkung zu der Notiz „Über das Leuchtendmachen evakuierter Röhren durch Reibung". Phys. Zeitschr. **6**, 443, 1905.

J. Trowbridge, Side discharge of electricity. Sill. Journ. **20**, 57—59, 1905.

J. Peck, On the effect of a transverse magnetic field on the discharge of electricity through a vacuum tube. Phil. Mag. **10**, 67—70, 1905.

V. Biernacki, Über durch galvanische Zerstäubung hergestellte Eisenspiegel. Ann. Phys. **16**, 943—950, 1902.

M. Leblanc, Expériences de M. Cooper Hewitt sur les tubes à vide. Journ. de Phys. **4**, 417—441, 1905.

J. Stark u. **R. Küch,** Elektrische und spektrale Eigenschaften des Lichtbogens zwischen *Cd-*, *Zn-*, *Pb-*, *Bi-*, *Sb-*, *Te-* und *Se*-Elektroden in evakuierten Quarzglasröhren. Phys. Zeitschr. **6**, 438—443, 1905.

C. D. Child, The electric arc in a vacuum. Phys. Rev. **20**, 364—378, 1905.

H. Th. Simon, Über die Dynamik der Lichtbogenvorgänge und über Lichtbogenhysteresis. Phys. Zeitschr. **6**, 297—319, 1905.

K. Hahn, Einige Beobachtungen an der Quecksilberdampflampe. Elektrot. Zeitschr. **26**, 720—721, 1905.

A. Blondel, Sur les phénomènes de l'arc chantant. C. R. **140**, 1680—1682, 1905; Eclair. él. **44**, 41—58, 81—104, 1905.

J. E. Almy, The influence of electrodes upon spark potentials. Phys. Rev. **20** 382 384, 1905.

G. M. Hobbs, Relation between p. d. and spark-length for small values of the latter. Phys. Rev. **20**, 382, 1905.

B. J. Palmer, Some methods of increasing the spark-length of the Wimshurst machine. Proc. Cambr. Soc. **13**, 60—68, 1905.

Ch. E. Guye et **H. Guye,** Sur la rigidité électrostatique des gaz aux pressions élevées. C. R. **140**, 1320—1322, 1905.

E. Bouty, Cohésion diélectrique de la vapeur de mercure et de ses mélanges. Journ. de Phys **4**, 317—322, 1905.

A. Heydweiller, Über die dielektrische Festigkeit leitender Flüssigkeiten. Ann. Phys. **17**, 346—352, 1905.

4. Elektrische Strahlen.

R. Reiger, Untersuchungen über Entladungen. Erlang. Ber. **37**, 135 S., 1905.

A. Becker, Messungen an Kathodenstrahlen. Ann. Phys. **17**, 381—470, 1905.

O. Lehmann, Magnetischer Wind und Magnetokathodenstrahlen. Verh. Naturw. Ver. Karlsruhe **18**, 80 S., 1905.

J. A. Mc Clelland, On secondary radiation. Trans. Dublin Soc. **8**, 169 bis 182, 1904; **9**, 1—8, 1905.

E. Rutherford, Some properties of the α-rays from radium. Phil. Mag. **10**, 163—176, 1905.

W. Marckwald u. **K. Herrmann,** Über die Fluoreszenz der Luft in den Strahlen des Radiotellurs. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 227—229, 1905.

B. Walter, Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung. Ann. Phys. **17**, 367—374, 1905.

R. Pohl, Über das Leuchten bei Ionisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Herrn B. Walter. Ann. Phys. **17**, 375—377, 1905.

5. Die Ionen in Metallen.

E. Wilson, The electrical conductivity of certain aluminium alloys as affected by exposure to London atmosphere, and a note on their microstructure. Brit. Ass. Cambridge 1904, 686.

C. B. Thwing, Experiment on the flow of electricity in metals under changes of pressure. Phys. Rev. **20**, 400, 1905.

H. E. Schmitz, Der thermoelektrische Stromkreis dreier Metalle. Phys. Zeitschr. **6**, 443—445, 1905.

Ponsot, Pouvoir thermoélectrique et effet Thomson. C. R. **140**, 1585 bis 1587, 1905.

E. H. Hall, Churchill, Campbell and **Serviß,** Measurement of various thermal and electrical effects, especially the Thomson effect. Proc. Amer. Acad. **41**, 21—55, 1905.

H. Rausch v. Traubenberg, Über den Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen. Ann. Phys. **17**, 78—103, 1905.

A. Szarvassi, Über elektromotorische Kräfte und die reversibelen Wärmetönungen des elektrischen Stromkreises. Ann. Phys. **17**, 248—284, 1905.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

C. Fredenhagen, Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen. Ann. Phys. **17**, 285—331, 1905.

C. Fredenhagen, Über eine Theorie des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse. Ann. Phys. **17**, 332—345, 1905.

A. Korn u. **E. Strauß,** Über eine Beziehung zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Form der Ionen. Münch. Ber. 1905, 13—19.

St. Leduc, Die Ionen- oder elektrolytische Theorie. Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1905, 47 S.

C. Liebenow, Zur Frage der Dissoziation der Elektrolyte. Zeitschr. f. Elchem. **11**, 301—381, 1905.

U. Grassi, Notizie sulla teoria degli ioni nelle soluzioni acquose. E. Spörri, Pisa 1905.

A. Berthoud, Relation entre la constante diélectrique d'un dissolvant et son pouvoir dissociant. Arch. de Genève **19**, 498—499, 1905.

E. Grüneisen, Über die innere Reibung wässeriger Salzlösungen und ihren Zusammenhang mit der elektrolytischen Leitung. Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **4**, 237—266, 1905.

L. Pissarjewski u. N. Lemcke, Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante und die Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der inneren Reibung. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 479—493, 1905.

G. Kümmell, Die Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte. Zeitschr. f. Elchem. **11**, 341—343, 1905.

Bl. C. Felipe, Über die Leitfähigkeit der Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **6**, 422—429, 1905.

W. Plotnikow, Über die Elektrizitätsleitung von Lösungen in Bromäthyl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 318—337, 1905.

P. V. Bevan, The change of conductivity in solutions during chemical reactions. Brit. Ass. Cambridge 1904, 501—502.

E. C. Franklin and **C. A. Kraus,** Electrical conductivity of liquid ammonia solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 191—222, 1905.

J. Duclaux, Conductibilité des solutions colloidales. C. R. **140**, 1468 bis 1470, 1905.

T. W. Richards and **B. S. Lacy,** Elektrostenolysis and Faradays law. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 232—233, 1905.

W. Mönch, Über die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulfür, Silber-, Blei- und schwarzem Quecksilbersulfid. N. Jahrb. f. Min. **20**, 365 bis 435, 1905.

A. Kreider, An iodine voltameter. Sill. Journ. **20**, 1—10, 1905.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

C. Fredenhagen, Entwurf einer allgemeinen Theorie elektrolytischer Lösungskonstanten und Spannungsreihen, sowie der Löslichkeit und Dissoziation von Säuren und Basen. Ann. Phys. **17**, 285—331, 1905.

L. Kahlenberg, Die Spannungsreihe der Metalle. Zeitschr. f. Elchem. **11**, 385—387, 1905.

F. Fischer, Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale und der chemische Lösungsdruck der Metalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 55 bis 88, 1905.

H. Schäfer u. R. Abegg, Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen. I. Das Oxalat-Ion. Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 293—323, 1905.

G. Carrara u. L. d'Agostini, Elektromotorische Kräfte zwischen einigen Metallen und Lösungen ihrer Salze in Wasser und Methylalkohol. Gazz. chim. ital. **35**, 132—144, 1905.

F. Spitzer, Über das elektromotorische Verhalten von Kupfer und Zink gegenüber ihren cyankalischen Lösungen. Zeitschr. f. Elchem. **11**, 345 bis 368, 391—407, 1905.

C. Liebenow, Über die Abhängigkeit der Kapazität der Bleiakkumulatoren von der Stromstärke. Diss. Göttingen 1905, 32 S.

A. Mazzucchelli, Bestimmung des elektrolytischen Potentials der Chromosalze. Elektrochemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Oxydationsstufen. II. Gazz. chim. ital. **35**, 417—448, 1905.

H. P. Cady, Concentration cells in liquid ammonia. Journ. phys. chem. **9**, 477—503, 1905.

J. Tafel u. **B. Emmert,** Über die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 349—373, 1905.

R. R. Ramsay, Polarization of standard cells. Phys. Rev. **21**, 56—58, 1905.

H. v. Steinwehr, Vorläufige Mitteilung über den Einfluß der Korngröße auf das elektromotorische Verhalten des Mercurosulfates. Zeitschr. f. Instrkde. **25**, 205—208, 1905.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. Nagaoka, Attraktion of electric doublets. Math. and Phys. Soc. Tokyo, **2**, 316—320, 1905.

H. Poincaré, Sur la dynamique de l'électron. C. R. **140**, 1504—1508, 1902.

C. Stormer, Sur le mouvement d'un point matérial portant une charge d'électricité sous l'action d'un aimant élementaire. Skr. Vid. Selsk. Christiania 1904, Nr. 3, 32 S.

E. Wiechert, Bemerkungen zur Bewegung der Elektronen bei Überlichtgeschwindigkeit. Götting. Nachr. 1905, 75—82.

D. B. Brace, The negative results of second and third order tests of the „aether drift" und possible first order methods. Phil. Mag. **10**, 71 bis 80, 1905.

A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Ann. Phys. **17**, 132—148, 1905.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

A. Occhialini, Relazione fra la constante dielettrica e la densità dell' aria. Rend. Linc. **14**, 613—620, 1905.

J. E. Almy, The dielectric strength of double-refracting crystals. Phys. Rev. **20**, 391—393, 1905.

T. Tamaru, Bestimmung der piezoelektrischen Konstanten von kristallisierter Weinsäure. Götting. Nachr. 1905, 128—158.

G. Dillner and **A. F. Enström,** Magnetic and electric properties of various kinds of sheet steel and steel castings. Electr. **55**, 172, 1905.

R. A. Hadfield, The production of magnetic alloys from non-magnetic metals. Brit. Ass. Cambridge 1904, 685—686.

J. A. Fleming and **R. A. Hadfield,** On the magnetic qualities of some alloys not containing iron. Proc. Roy. Soc. **76**, 271—283, 1905.

E. Hoppe, Zur Konstitution der Magnete. Phys. Zeitschr. **6**, 340—342, 1905.

A. Broca, Sur le pouvoir inducteur spécifique des métaux. C. R. **140**, 1677 bis 1680, 1905.

W. Trenkle, Über das magnetische Verhalten von Eisenpulver verschiedener Dichte. Erlang. Ber. **37**, 161—202, 1905.

D. Mazotto, Variazioni magnetiche del ferro stagionato per nuove stagionature o ricotture. N. Cim. **9**, 313—354, 1904.

G. Meslin, Mesure de coefficients d'aimantation et étude du champ magnétique. C. R. **141**, 102—106, 1905.

G. Meslin, Sur ionisation et le coefficient d'aimantation des solutions aqueuses. C. R. **140**, 1329—1331, 1905.

P. Vaillant, De l'influence de la concentration sur les propriétés magnétiques des solutions de cobalt. C. R. **110**, 1632—1634, 1905.

P. Weiß, Propriétés de la pyrrhotine dans le plan magnétique. C. R. **140**, 1332—1334, 1905; Journ. de Phys. **4**, 469—508, 1905; Arch. Genève **19**: 537—558, 1905.

P. Weiß, Propriétés magnétiques de l'élément simple de la pyrrhotine. C. R. **140**, 1532—1535, 1905.

P. Weiß, La pyrrhotine, ferromagnétique dans le plan magnétique et paramagnétique perpendiculairement à ce plan. C. R. **140**, 1587—1589, 1905,

W. M. Mordey and **A. G. Hansard,** Energy losses in magnetising iron. Brit. Ass. Cambridge 1904, 679—681.

H. Delere, Über die Wärmeentwicklung bei zyklischer Magnetisierung von Eisenkernen. Diss. Münster 1905, 51 S.

P. Duhem, De l'hystérésis magnétique produite par un champ oscillant superposé à un champ constant. C. R. **140**, 1216—1219, 1905.

P. Duhem, De l'hystérésis magnétique produite par un champ oscillant superposé à un champ constant. Comparaison entre la theorie et l'expérience. C. R. **140**, 1370—1373, 1905.

E. Gumlich u. **P. Rose,** Über die Magnetisierung durch Gleichstrom und durch Wechselstrom. Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **4**, 207 bis 236, 1905; Elektrot. Zeitschr. **26**, 503—509, 1905.

R. Arnò, Sugli effetti di correnti continue interrotte ed alternate e di onde herztiane sul ritardo di magnetizzazione nei corpi magnetici in campi Ferraris. Rend. Linc. **14**, 512—515, 1905.

Ch. E. Guye et **B. Herzfeld,** L'hystérésis magnétique dans le fer aux fréquences élevées. Genève, Kündig, 1904.

L. H. Walter, The effect of hertzian waves on hysteresis. Electr. **55**, 558, 1905.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

R. Lucas, Über den Temperaturunterschied von glühendem Platin und schwarzem Körper bei gleicher photometrischer Helligkeit. Phys. Zeitschr **6**, 418—419, 1905.

E. Aschkinass, Die Wärmestrahlung der Metalle. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 251—254, 1905.

P. G. Nutting, High temperature radiation. Astrophys. Journ. **21,** 400 bis 409, 1905.

G. F. Hull, The pressure of radiation on a clear glass vane. Nat. **72,** 192 bis 199, 1905.

T. H. Havelock, The pressure of radiation on a clear glass vane. Nat. **72,** 269, 1905.

E. Ch. C. Baly and **C. H. Desch,** The ultra-violet absorption spectra of certain enolketo-tautomerides. II. Journ. Chem. Soc. **87,** 766—784, 1905.

B. Käbitz, Über die Absorptionsspektra der Chlorsäuren. Diss. Bonn 1905, 28 S.

C. Ferrero e **M. Nozari,** Sullo spettro di assorbimento delle soluzioni di allume di cromo. Atti di Torino **40,** 453, 1905.

F. Monpillard, Méthode pour établir des écrans colorés, destinés à isoler certains groupes de radiations spéciales. C. R. **141,** 31—33, 1905.

H. J. J. Dobbie u. **Ch. K. Tinkler,** Die ultravioletten Absorptionsspektra gewisser Diazoverbindungen in Beziehung zu ihrer Konstitution. Proc. Chem. Soc. **21,** 75—78, 1905.

W. W. Coblentz, Infra-red absorption spectra. II. Liquids and solids. Phys. Rev. **20,** 337—363, 1905.

A. Byk, Über die Beziehungen zwischen dem Absorptionsvermögen für strahlende Energie und der chemischen Beschaffenheit der Körper. Phys. Zeitschr. **6,** 349—353, 1905.

J. Javal, Étude de la transparence du cuivre pour les rayons visibles et infrarouges. Ann. chim. phys. **4,** 137—144, 1905.

M. Reinganum, Bemerkung zur Elektrooptik der Metalle. Ann. d. Phys. **16,** 958—960, 1905; **17,** 196, 1905.

M. Laue, Über die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien. II. Götting. Nachr. 1905, 117—127.

J. Larmor, On the dynamical significance of Kundts law of anomalous dispersion. Brit. Ass. Cambridge 1904, 438.

R. A. Houstoun, The effect of a surface film in total reflexion. Phil. Mag. **10,** 12—24, 1905.

R. A. Houstoun, Total reflexion at the second surface of a thin plane parallel plate. Phil. Mag. **10,** 24—33, 1905.

F. F. Martens et **F. J. Micheli,** Influence de la température et de la dilatation sur les indices de réfraction d'après des observations sur le spath fluor et le quartz. Arch. de Genève **19,** 585—588, 1905.

J. Zoppellari, Elektrolytische Dissoziation und Brechungsexponent; Lösungen von Nichtelektrolyten. Gazz. chim. ital. **35,** 355—368, 1905.

H. Nagaoka, Relation between index of refraction and density. Math. and Phys. Soc. Tokyo **2,** 293—295, 1905.

W. Fricke, Über Brechungsexponenten absorbierender Flüssigkeiten im ultravioletten Spektrum. Ann. Phys. **16,** 865—889, 1905.

C. A. Chant, Some new determinations of the reflecting powers of glass and silvered glass mirrors. Astrophys. Journ. **21,** 211—222, 1905.

H. D. Minchin, Reflection of light by colored papers. Sill. Journ. **19,** 445 bis 450, 1905.

Lord Rayleigh, An optical paradox. Phil. Mag. **9**, 779—781, 1905.

A. Broca, Sur le pouvoir inducteur spécifique des métaux dans le cas des ondes calorifiques et lumineuses. C. R. **141**, 24—26, 1905.

R. W. Wood, Anomale Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene. Phys. Zeitschr. **6**, 416—417, 1905.

R. W. Wood and **H. W. Springsteen,** The magnetic rotation of sodium vapor. Phys. Rev. **21**, 41—51, 1905.

L. Houllevigue et **H. Passa,** Propriétés magnéto-optiques du fer ionoplastique. C. R. **141**, 29—31, 1905.

J. J. Hallo, La rotation magnétique du plan de polarisation dans le voisinage d'une bande d'absorption. Arch. Néerl. **10**, 148—205, 1905.

A. D. Denning, Magnetic double refraction of colloidal iron hydrate. Brit. Ass. Cambridge 1904, 477—478.

F. Braun, Optische Doppelbrechung in isotropen, geschichteten Medien. Ann. Phys. **17**, 364—366, 1905.

S. Zaremba, Note sur la double réfraction accidentelle de la lumière dans les liquides. II. Journ. de phys. **4**, 514—516, 1905.

Chr. Winther, Einige Bemerkungen über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 200—208, 1905.

Th. St. Patterson, Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Drehung von optisch-aktiven Verbindungen. VIII. Proc. Chem. Soc. **21**, 78, 1905.

C. L. Jungius, Über die Umlagerung zwischen einigen isomeren Glukosederivaten und die Mutarotation der Zuckerarten. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 97—108, 1905.

11. Lumiuiszenz fester und flüssiger Körper.

E. L. Nichols, Die neuere Forschung über die Physik der Fluoreszenz. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 149—186, 1905.

H. M. Morse, Spectra of weak luminescences. II. The thermoluminescence spectrum of fluorspar. Astrophys. Journ. **21**, 410—417, 1905.

J. B. Burke, Note on fluorescence and absorption. Proc. Roy. Soc. **76**, 165—167, 1905.

M. Trautz u. **P. Schorigin,** Kristalloluminiszenz und Triboluminiszenz. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3**, 80—90, 1905.

D. Gernez, Sur la triboluminiscence du sulfate de potassium. C. R. **140**, 1234—1236, 1905.

D. Gernez, Triboluminescence des composés métalliques. C. R. **140**, 1337 bis 1339, 1905.

J. Guinchant, Sur la triboluminescence de l'acide arsénieux. C. R. **140**, 1170—1171, 1905.

J. Guinchant, Sur les phénomènes de luminiscence. Journ. de phys. **4**, 413 bis 417, 1905.

A. Pochettino, Sulla luminescenza dei cristalli. Rend. Linc. **14**, 505 bis 512, 1905.

W. Spring, Sur la limite de visibilité de la fluorescence et sur la limite supérieure du poids absolu des atomes. Bull. de Belg. **1905**, 201—211.

R. E. Pozdena, Versuche über Blondlots „Emission pesante". Ann. Phys. **17**, 104—131, 1905.

O. Lummer, Discussion on *N*-rays. Brit. Ass. Cambridge 1904, 467.

B. Burke, Discussion on *N* rays. Brit. Ass. Cambridge 1904, 467.

H. Basler u. **W. Peters,** Nochmals die *N*-Strahlen-Frage. Phys. Zeitschr. **6**, 411—412, 1905.

P. E. Hackett, The photometry of *N*-rays. Trans. Dublin Soc. **8**, 127 bis 138, 1905.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

A. S. King, Some emission spectra of metals as given by an electric oven. Astrophys. Journ. **21**, 223—235, 1905.

A. S. King, Note on the conditions attending the appearance of the argon lines in air. Astrophys. Journ. **21**, 344—350, 1905.

J. Stark u. **R. Küch,** Elektrische und spektrale Eigenschaften des Lichtbogens zwischen *Cd*-, *Zn*-, *Pb*-, *Bi*-, *Sb*-, *Te*- und *Se*-Elektroden in evakuierten Quarzglasröhren. Phys. Zeitschr. **6**, 438—443, 1905.

W. Marckwald u. **K. Herrmann,** Über die Fluoreszenz der Luft in den Strahlen des Radiotellurs. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 227—229, 1905.

J. Stark, Über das Leuchten von Gasen an radioaktiven Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 147—148, 1905.

B. Walter, Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung. Ann. Phys. **17**, 367—374, 1905.

R. Pohl, Über das Leuchten bei Ionisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Herrn B. Walter. Ann. Phys. **17**, 375—377, 1905.

P. Lenard, Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze und über die Zentren dieser Emissionen. Ann. Phys. **17**, 197—247, 1905.

J. E. Purvis, The influence of very strong electromagnetic fields on the spark spectra of gold, antimony, bismuth, lead and tin. Proc. Cambr. Soc. **13**, 82—91, 1905.

G. A. Hemsalech, Sur les effets des courants de Foucault et de l'hystérésis du fer sur les étincelles oscillantes. C. R. **140**, 1322—1325, 1905.

A. de Gramont, Quelques observations sur le groupement des raies du spectre du silicium d'apres l'effet de la self-induction, et sur leur présence dans les spectres stellaires. Brit. Ass. Cambridge 1904, 515—517.

A. de Gramont, Sur la photographie des spectres d'étincelle directe des minéraux sulfurés. Brit. Ass. Cambridge 1904, 514—515.

F. E. Baxandall, On the enhanced lines of iron, titanium and nickel. Astrophys. Journ. **21**, 337—343, 1905.

W. E. Adeney, Photographs of spark-spectra from the large Rowland spectrometer in the Royal university of Ireland. III. The ultraviolet spark spectra of platinum and chromium. Proc. Dublin Soc. **10**, 235 bis 249, 1904.

Ch. Fabry, On the spectra of the alkaline-earth fluorides in the electric arc. Astrophys. Journ. **21**, 356—367, 1905.

G. Eberhard, Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-La-

combesche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium. Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 374—384, 1905.

C. Fritsch, Das Bogenspektrum des Mangans. Ann. Phys. **16,** 793—837, 1905.

Ch. Rütten, Das Bogenspektrum von Samarium. Diss. Bonn 1905, 26 S.

Ch. Rütten u. **H. Morsch,** Bogenspektren von Samarium und Tantal. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3,** 181—201, 1905.

H. Morsch, Das Bogenspektrum von Tantal. Diss. Bonn 1905, 22 S.

J. Lunt, On the spectrum of silicon; with a note on the spectrum of fluorine. Proc. Roy. Soc. **76**, 118—126, 1905.

G. Urbain, Sur un spectre nouveau observé dans la gadoline. C. R. **140**, 1233—1234, 1905.

H. W. Morse, Spectra from the Wehnelt interrupteur. II. Astrophys. Journ. **21**, 223—235, 1905.

J. E. Lilienfeld, Über eine allgemeine und hervorragend empfindliche Methode zur spektralen Analyse von Gasgemischen. Ann. Phys. **16**, 931—942, 1905.

Delafontaine, On the spectra of erbium and other metals of the rare earths. Chem. News **92**, 8, 1905.

J. Schniederjost, Das Bandenspektrum der Luft. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3**, 202—203, 1905.

J. Hofmann, Über die Emission von Oxyden. Erlang. Ber. **36**, 108—129, 1905.

W. H. Julius, Dispersion bands in absorption spectra. Astrophys. Journ. **21**, 271—277, 1905; Arch. Néerl. **10**, 337—363, 1905.

K. Ångström, On the ultra-red absorption spectrum of ozone and the existence of that gas in the atmosphere. Brit. Ass. Cambridge 1904, 461—462.

W. Friederichs, Über Absorptionsspektra von Dämpfen. Diss. Berlin 1905, 22 S.

13. Röntgenstrahlen.

J. J. Thomson, Do the γ-rays carry a charge of negative electricity? Proc. Cambr. Soc. **13**, 121—123, 1905.

J. J. Thomson, On the absence of excited radioactivity due to temporary exposure to γ-rays. Proc. Cambr. Soc. **13**, 124, 1905.

H. A. Bumstead, On the absence of excited radioactivity due to temporary exposure to γ-rays. Proc. Cambr. Soc. **13**, 125—128, 1905.

J. Larmor, On the relation of the Röntgen radiation to ordinary light. Rep. Brit. Ass. Cambridge 1904, 438—439.

Ch. G. Barkla, Polarised Röntgen radiation. Phil. Trans. **204**, 467—479, 1905.

S. Turchini, Etude de la puissance radiographique d'un tube à rayons *X*. C. R. **140**, 1325—1327, 1905.

H. Rieder u. **J. Rosenthal,** Über weitere Fortschritte in der Moment-Röntgenphotographie. Münch. med. Wochenschr. 1905, Nr. 17.

J. Rosenthal, Über eine Röntgenröhre zur Erzielung besonders kontrastreicher Bilder. Phys.-Med. Monatshefte 1905, Heft 11.

G. Gehlhoff u. **M. Iklé,** Vom Röntgenkongreß. Phys. Zeitschr. **6**, 353 bis 368, 1905.

H. Bordier and **Galimard,** Action of Röntgen rays on Platinocyanides. Science **8**, 398, 1905.

J. A. Mc Clelland, The penetrating radium rays. Trans. Dublin Soc. **8**, 99—108, 1904.

B. Walter, Über das Röntgensche Absorptionsgesetz und seine Erklärung. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **8**, 7 S., 1905; Ann. Phys. **17**, 561 bis 571, 1905.

B. Walter, Der Wechselstrom und seine Anwendung im Röntgenbetriebe. II. Praktisches. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **8**, 16 S., 1905.

G. Contremoulins, Appareil de mesure des facteurs pénétration et quantité de rayons *X*, et totalisateur radiophotométrique. C. R. **141**, 26—29, 1905.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

R. Abegg, Zur periodischen Anordnung der Elemente. Chem. Ber. **38**, 2330—2334, 1905.

A. Werner, Zur periodischen Anordnung der Elemente. Chem. Ber. **38**, 2022—2027, 1905.

G. J. Stokes, A new theory of the periodic law. Brit. Ass. Cambridge 1904, 525.

R. Wh. Gray, Das Atomgewicht des Stickstoffs. Proc. Chem. Soc. **21**, 156 bis 157, 1905.

Ph. A. Guye, Poids atomique de l'azote déduit du rapport des densités de l'azote et de l'oxygène. C. R. **140**, 1386—1389, 1905.

C. D. Hinrichs, Sur le poids atomique véritable de l'azote. C. R. **140**, 1590 bis 1591, 1905.

Th. Groß, Über die Zerlegbarkeit des Siliziums. Elchem. Zeitschr. **12**, 48 bis 50, 1905.

W. Becker, Atomgewichtsbestimmung des Siliziums. Diss. Breslau 1905, 47 S.

H. Moissan, Die allotropen Varietäten des Kohlenstoffs. Rev. gén. de chim. pure et appl. **8**, 157—162, 1905.

H. B. Dixon and **E. C. Edgar,** The atomic weight of chlorine: an attempt to determine the equivalent of chlorine by direct burning with hydrogen. Proc. Roy. Soc. **76**, 250—252, 1905.

Gr. P. Baxter, A revision of the atomic weight of iodine. II. Proc. Amer. Acad. **41**, 71—85, 1905.

Th. W. Richards and **R. Cl. Wells,** Eine Revision der Atomgewichte von Natrium und Chlor. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 459, 1905.

Gutbier, Atomgewicht des Wismuts. Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 528, 1905.

15. Katalyse.

G. N. Lewis, Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 310—326, 1905.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

J. B. C. Kershaw, Die elektrolytische Chloratindustrie. Ins Deutsche übertragen von M. Huth. W. Knapp, Halle 1905, 123 S.

H. Schäfer u. **R. Abegg,** Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen. I. Das Oxalat-Ion. Zeitschr. f. anorg. Chem. **45,** 293 bis 323, 1905.

W. Moldenhauer, Über Beziehungen zwischen elektrolytischen Vorgängen und der Elektrodentemperatur. Zeitschr. f. Elchem. **11,** 307—330, 1905.

C. Marie, Réduction électrolytique des acides nitrocinnamiques. C. R. **140,** 1248—1250, 1905.

J. Petersen, Om reduktion af oliesyre til stearinsyre ved elektrolyse. Overs Vid. Selsk. Forhandl. Kopenhagen 1905, 137—149.

J. Tafel u. **B. Emmert,** Über die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **52,** 349—373, 1905.

L. des Bancels, Influence des électrolytes sur la précipitation mutuelle des colloides de signe électrique opposé. C. R. **140,** 1647—1649, 1905.

G. Baborovsky, Über das Verhalten von Magnesiumanoden. Zeitschr. f. Elchem. **11,** 465—482, 1905.

E. G. Curie, The electrolytic separation of iron and zinc. Chem. News **91,** 247—250, 1905.

H. Abraham, Fabrication électrolytique de fils métalliques très fins. C. R. **140,** 1444—1445, 1905.

H. R. Carveth and **B. E. Curry,** Electrolytic chromium. II. Journ. phys. chem. **9,** 353—380, 1905.

R. C. Snowdon, The electrolytic precipitation of silver. Journ. phys. chem. **9,** 392—398, 1905.

R. C. Snowdon, The electrolytic precipitation of nickel on nickel. Journ. phys. chem. **9,** 399—401, 1905.

A. Brochet u. **J. Petit,** Beiträge zu unseren Kenntnissen über die Elektrolyse mit Wechselströmen. Zeitschr. f. Elchem. **11,** 441—453, 1905; Ann. chim. phys. **5,** 307—345, 1905.

17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation).

P. Langevin, Recombinaison et diffusion des ions gazeux. Journ. de Phys. **4,** 322—333, 1905.

T. Retschinsky, Über die Wiedervereinigung der Ionen in Luft. Ann. Phys. **17,** 518—548, 1905.

Cl. A. Skinner, The evolution of hydrogen from the cathode and its absorption by the anode in gases. Phys. Rev. **21,** 1—15, 1905.

E. Warburg, Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch Spitzenentladung. Berl. Ber. 1905, 465.

E. Warburg, Über die Ozonisierung des Sauerstoffes und der atmosphärischen Luft durch die Entladung aus metallischen Spitzen. Ann. Phys. **17,** 1—9, 1905.

O. Kausch, Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung des Ozons auf elektrischem Wege. Elchem. Zeitschr. **12,** 69—74, 1905.

F. Ruß, Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Chlor. Monatshefte f. Chem. **26,** 627—646, 1905.

F. v. Lepel, Zur Oxydation des Luftstickstoffes mit Hilfe des elektrischen Flammenbogens. Chem. Ber. **38,** 2524—2533, 1905.

18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

H. Kochan, Die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten. Jahrb. d. Rad. u. El. **2,** 186—205, 1905.

M. Wildermann, Vorläufige Mitteilung über die durch Lichtwirkung erzeugten galvanischen Elemente. Zeitschr. f. phys. Chem. **52,** 209 bis 223, 1905.

A. Jodlbauer u. **H. v. Tappeiner,** Das photochemische Verhalten des Quecksilberoxalats (Edersche Lösung) bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei Anwesenheit gewisser fluoreszierender Stoffe. Chem. Ber. **38,** 2602—2609, 1905.

R. J. Fleming-Struthers u. **J. E. Marsh,** Photographische Strahlung einiger Quecksilberverbindungen. Proc. chem. Soc. **21,** 67, 1905.

F. Tischer u. **F. Brachmer,** Über die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht. Chem. Ber. **38,** 2633—2639, 1905.

G. Ciamician et **P. Silber,** Azione chimiche della luce. Memoria I. Mem. di Bologna **9,** 569—592, 1901.

A. Guébhard, Sur la fonction photographique. Journ. de Phys. **4,** 334 bis 348, 1905.

S. E. Sheppard and **E. K. Hees,** The theory of photographic processes, Part. II: On the chemical dynamics of development including the microscopy of the image. Proc. Roy. Soc. **76,** 217—234, 1905.

J. Precht u. **C. Otsuki,** Reaktionsempfindlichkeit von Wasserstoffsuperoxyd. Zeitschr. f. phys. Chem. **52,** 236—238, 1905.

O. Stöckert, Einige Bemerkungen zur Arbeit des Herrn W. Merckens: „Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine.“ Ann. Phys. **17,** 192—195, 1905.

J. Precht u. **C. Otsuki,** Strahlungsähnliche Erscheinungen bei Wasserstoffsuperoxyd. Ann. Phys. **16,** 890—907, 1905.

J. Precht u. **E. Stenger,** Energiewerte der chemischen Strahlung hinter Dreifarbenfiltern. Phys. Zeitschr. **6,** 332—334, 1905.

A. Guébhard, Sur l'identité de cause du silhouettage blanc et du silhouettage noir. C. R. **140,** 1334—1337, 1905.

G. Lippmann, Photographics en couleurs du spectre négatives par transmission. C. R. **140,** 1508—1509, 1905.

J. Precht u. **E. Stenger,** Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatine gegen weißes, grünes und orangerotes Licht. Phys. Zeitschr. **6,** 334 bis 336, 1905.

J. Precht u. **E. Stenger,** Untersuchungen über die Grundlagen der Dreifarbenphotographie. Phys. Zeitschr. **6,** 329—331, 1905.

C. Otsuki, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine photographische Platte im Dunkeln. Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 575—583, 1905; Chem. Zentralbl. **2**, 291, 1905.

W. H. Low, Colouration of glass by radiation. Chem. News **91**, 232 bis 233, 1905.

IV. Radioaktivität.

19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

K. Freiherr v. Papius, Das Radium und die radioaktiven Stoffe. G. Schmidt, Berlin 1905, 90 S.

K. Siegl, Das Radium. D. Mech. Ztg. 1905, 103—104, 115—117.

R. H. Bradbury, Radium and radioactivity in general. Journ. Franklin Inst. **159**, 225—238, 1905.

H. N. Mc Coy, Radioactivity as an atomic property. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 391—403, 1905.

Sz. Béla, Radium és Radioaktivitá, Budapest 1905, 85 S.

20. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

P. K. Puschl, Über die Quelle der vom Radium entwickelten Wärme. Wien. Anz. 1905, 270—273.

E. Rutherford, Some properties of the α-rays from radium. Phil. Mag. **10**, 163—178, 1905.

J. A. Mc Clelland, On secondary radiation and atomic structure. Trans. Dublin Soc. **9**, 1—8, 1905.

A. Righi, Sull' elettrizzazione prodotta dai raggi del radio. Linc. Rend. **14**, 556—559, 1905.

J. A. Mc Clelland, The comparison of capacities in electrical work: an application of radioactive substances. Proc. Dublin Soc. **10**, 167 bis 177, 1904.

J. A. Mc Clelland, The penetrating radium rays. Trans. Dublin Soc. **8**, 99—108, 1904.

J. A. Mc Clelland, On secondary radiation. Trans. Dublin Soc. **8**, 169 bis 182, 1904.

J. J. Thomson, Do the γ-rays carry a charge of negative electricity? Proc. Cambr. Soc. **13**, 121—123, 1905.

21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

O. Hahn, A new radioactive element which evolves thorium emanation. Proc. Roy. Soc. **76**, 115—117, 1905.

O. Sackur, The radioactivity of thorium. Chem. News **91**, 271—272, 1905.

F. Giesel, Über die „Thor-Aktivität" des Monazits. Chem. Ber. **38**, 2344 bis 2336, 1905.

F. v. Lerch, Über das *ThX* und die induzierte Thoraktivität. Wien. Ber. **114**, 553—583, 1905.

R. B. Moore and **H. Schlundt,** On the chemical separation of the radioactive components of thorium compounds. Chem. News **91**, 259, 1905.

R. Hofmann, Über die Absorptionskoeffizienten von Flüssigkeiten für Radiumemanation und eine Methode zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Luft. Phys. Zeitschr. **6**, 337—340, 1905.

A. Voller, Die Eigenschaften geringer Radiummengen. Phys. Zeitschr. **6**, 409—411, 1905.

W. A. Rudge, The properties of radium in minute quantities. Phil. Mag. **10**, 183, 1905.

W. E. Wilson, An experiment on the possible effect of high pressure on the radioactivity of radium. Proc. Dublin Soc. **10**, 193—194, 1904.

H. L. Bronson, The effect of high temperatures on the rate of decay of the active deposit from radium. Sill. Journ. **20**, 60—64, 1905.

H. Becquerel, Sur quelques expériences relatives à l'activation par l' uranium. C. R. **141**, 87—90, 1905.

T. Godlewski, Some radioactive properties of uranium. Phil. Mag. **10**, 45 bis 60, 1905.

T. Godlewski, Actinium and its successive products. Phil. Mag. **10**, 35 bis 45, 1905.

W. Marckwald, Über Aktinium und Emanium. Chem. Ber. **38**, 2264 bis 2266, 1905.

W. Marckwald, Über Radiotellur und Polonium. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 133—136, 1905.

22. Radioaktive Umwandlung.

F. v. Lerch, Über das *ThX* und die induzierte Thoraktivität. Wien. Ber. **114**, 553—583, 1905.

F. Soddy, The production of radium from uranium. Phil. Mag. **9**, 768 bis 779, 1905.

E. Rutherford and **B. B. Boltwood,** The relative proportion of radium and uranium in radioactive minerals. Sill. Journ. **20**, 55—56, 1905.

F. Giesel, Über einen einfachen Nachweis von Helium aus Radiumbromid. Chem. Ber. **38**, 2299—2300, 1905.

A. Voller, Die Eigenschaften geringer Radiummengen. Phys. Zeitschr. **6**, 409—411, 1905.

W. C. D. Whetham, On a volatile product of the radium emanation. Brit. Ass. Cambridge 1904, 473.

W. E. Wilson, An experiment on the possible effect of high pressure on the radioactivity of radium. Proc. Dublin Soc. **10**, 193—194, 1904.

T. Godlewski, Actinium and its successive products. Krak. Anz. 1905, 265—276.

T. Godlewski, Actinium and its successive products. Phil. Mag. **10**, 35 bis 45, 1905.

O. Hahn u. **O. Sackur,** Die Zerfallskonstante der Emanationen des Emaniums und Aktiniums. Chem. Ber. **38**, 1943—1946, 1905.

W. Marckwald, H. Greinacher u. **K. Herrmann,** Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 136—139, 1905.

H. Greinacher, Untersuchungen über die Abklingung der Radioaktivität des Radiotellurs. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 139—142, 1905.

23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

W. Marckwald u. **K. Herrmann,** Über die Fluoreszenz der Luft in den Strahlen des Radiotellurs. Verh. D. Phys. Ges. **7**, 227—229, 1905.

B. Walter, Über eine von den Strahlen des Radiotellurs in der atmosphärischen Luft erzeugte neue Strahlung. Ann. Phys. **17**, 367—374, 1905.

R. Pohl, Über das Leuchten bei Ionisation von Gasen. Zur Deutung der Versuche des Herrn B. Walter. Ann. Phys. **17**, 375—377, 1905.

J. Stark, Über das Leuchten von Gasen an radioaktiven Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 147—148, 1905.

W. Ackroyd, On the bearing of the colour phenomena presented by radium compounds. Brit. Ass. Cambridge 1904, 524—525.

J. Petri, Einige neue Erscheinungen, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte veranlaßt werden. Ann. Phys. **16**, 951—957, 1905.

B. Davis u. **C. W. Edwards,** Die chemische Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff unter der Einwirkung von Radiumstrahlen. Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 266—267, 1905.

J. B. Burke, On the spontaneous action of radioactive bodies on gelatin media. Nat. **72**, 78—79, 1905.

V. Henry u. **A. Meyer,** Ausfällung positiver Kolloide durch β-Strahlen des Radiums. C. R. d. séances Soc. Biol. **57**, 33—34, 1904.

H. H. Dixon and **J. T. Wigham,** Preliminary note on the action of the radiations from radium bromide on some organisms. Proc. Dublin Soc. **10**, 178—192, 1904.

H. J. H. Fenton, Note on the influence of radium radiations on atmospheric oxidation in presence of iron. Brit. Ass. Cambridge 1904, 512.

24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

R. J. Strutt, On the radioactive minerals. Proc. Roy. Soc. **76**, 88—101, 1905.

R. J. Strutt, Note supplementary to a paper: On the radioactive minerals. Proc. Roy. Soc. **76**, 312, 1905.

W. R. Dunstan and **G. S. Blake,** Thorianite, a new mineral from Ceylon. Proc. Roy. Soc. **76**, 253—265, 1905.

G. v. d. Borne, Der Emanationsgehalt der Quellwässer des Simplontunnels. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 142—146, 1905.

H. Mache u. **St. Meyer,** Über die Radioaktivität einiger Quellen der südlichen Wiener Thermenlinie. Wien. Ber. **114**, 545—551, 1905.

F. Henrich, Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen und ihre Radioaktivität. Erlang. Ber. **36**, 177—199, 1904.

G. Vicentini e **R. Alpago,** Studio sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali euganee. III. Atti di Veneto **64**, 1185—1232, 1905.

A. Schmidt, Über die Radioaktivität einiger Süßwasserquellen des Taunus. II. Phys. Zeitschr. **6**, 402—406, 1905.

H. Mache, Radioaktivität der Gasteiner Thermen. Monatsh. f. Chem. **26**, 349—372, 1905.

Waldmann u. **B. Szilárd,** Radioaktive Mineralwässer. Pharm. Post **38**, 279—281, 1905.

B. Szilard, Die Radioaktivität des „Igmander Bitterwassers". Ber. Ungar. Naturw. Ges. Budapest, 1905.

G. A. Blanc, On the radioactivity of the hot springs of Aix-les-Bains. Brit. Ass. Cambridge 1904, 471—472.

J. Borgmann, Radioaktivität einiger russischer Heilschlamme. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 63—74, 1905.

A. S. Eve, On the radioactive matter present in the atmosphere. Phil. Mag. **10**, 98—112, 1905.

J. E. Burbank, Induzierte Thoriumaktivität in Göttingen. Phys. Zeitschr. **6**, 436—438, 1905.

K. Ångström, An instrument for the measurement of the radiation from the earth. Brit. Ass. Cambridge 1904, 462—463.

C. E. S. Phillips, The production of radioactive surfaces. Brit. Ass. Cambridge 1904, 471—472.

J. J. Thomson, On the absence of excited radioactivity due to temporary exposure to γ-rays. Proc. Combr. Soc. **13**, 124, 1905.

H. A. Bumstead, On the absence of excited radioactivity due to temporary exposure to γ-rays. Proc. Cambr. Soc. **13**, 125—128, 1905.

H. N. Mc Coy, Radioactivity as an atomic property. Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 391—403, 1905.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

2. Band. Jahr 1905. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Die Thermodynamik und die kinetischen Theorien.

Von **H. A. Lorentz.**[1])

In der mathematischen Physik bedient man sich zweier Arten von Theorien, welche uns alle beide in gewissem Maße die Vorgänge in der materiellen Welt dem Verständnis näher zu bringen vermögen, und welche dennoch hinsichtlich ihrer Natur sowie des Zweckes, den sie verfolgen, sehr verschiedener Art sind. Bei den Theorien der ersten Art sucht man, in den inneren Mechanismus der Erscheinungen einzudringen; man bemüht sich, sich die Bewegung der Moleküle, der Atome und, wie man heutzutage auch hinzufügen muß, der Ionen und der Elektronen zu vergegenwärtigen; man bestimmt die Geschwindigkeiten, die Dimensionen, die Massen und die elektrischen Ladungen dieser außerordentlich kleinen Teilchen.

All dieses ist den Theorien der zweiten Art fremd. Diejenigen Physiker, welche den letzteren den Vorzug geben, beschäftigen sich nur mit denjenigen Größen, welche einer direkteren Beobachtung zugänglich sind, wie die Temperaturen, die Wärmemengen, die elektrischen Stromstärken u. a. m. Nachdem man diese Größen gemessen hat, stellt man ihre wechselseitigen Beziehungen auf und zeigt, daß diese Beziehungen im Einklang stehen mit gewissen allgemeinen Prinzipien, unter denen das Gesetz von der Erhaltung der Energie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik die wichtigsten sind.

Ich möchte mir nun erlauben, in dem Vortrag, den ich hier zu halten heute die Ehre habe, Ihnen einige Betrachtungen über diese

1) La thermodynamique et les théories cinétiques. — Vortrag, gehalten in der Sitzung der Société française de physique, am 21. April 1905. — Journ. de Phys. (4) 4, 533—560, 1905.

beiden Methoden vorzubringen und kurz einen Blick zu werfen auf die Art und Weise ihrer Anwendung auf eine gewisse Anzahl besonderer Fälle. Ich werde meine Beispiele aus dem Gebiete der Wärmelehre wählen; ich werde also einerseits zu sprechen haben über die Thermodynamik, spezieller über den zweiten Hauptsatz derselben, über das Carnot-Clausiussche Prinzip, und andererseits über die kinetischen Theorien, d. h. über diejenigen, welche auf die Vorstellung einer Molekularbewegung aufgebaut sind. Ich möchte Sie indessen bitten, diesen letzten Ausdruck in etwas allgemeinerem Sinne aufzufassen; wir werden nämlich nicht nur die Moleküle, sondern auch die Elektronen uns vorstellen als begabt mit einer Geschwindigkeit, welche um so größer ist, je höher die Temperatur ist.

Man ist sich allseitig einig über die wichtige Rolle, welche die Thermodynamik ebenso wie die kinetische Theorie in der Entwicklung unserer Wissenschaft gespielt hat. Es wäre überflüssig, hierfür zahlreiche Beispiele aufzuzählen. Gestatten Sie mir indessen, Ihnen einige Ergebnisse zu vergegenwärtigen. Die Thermodynamik hat uns in den Stand gesetzt, den Gefrierpunkt des Wassers voraus zu bestimmen; sie liefert uns die Regeln für die Temperaturänderungen, welche in Begleitung der adiabatischen Änderungen, wie z. B. der Verlängerung oder der Kontraktion eines Metalldrahtes, auftreten, und sie ist die Grundlage für eine neue Wissenschaft geworden, nämlich für die Lehre von den molekularen und chemischen Gleichgewichtszuständen.

Fast auf diesem ganzen Gebiet müssen die kinetischen Theorien heutzutage ihre Ohnmacht zugeben. Dafür hat andererseits die kinetische Gastheorie uns die Beziehung enthüllt, welche zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung und demjenigen der Wärmeleitfähigkeit besteht; sie hat, noch ehe dies durch Beobachtung festgestellt war, gezeigt, daß diese Koeffizienten von der Dichte unabhängig sind; endlich hat Michelson, gestützt auf das Dopplersche Prinzip, aus der kinetischen Gastheorie eine Erklärung herzuleiten vermocht für die Breite der Spektrallinien, welche selbst bei stärkster Verdünnung der Gase auftritt.

Diese Resultate zeigen meiner Ansicht nach deutlich, daß die Theorien beide gleich sicher begründet sein müssen, und sie führen uns zu der Überzeugung, daß, bei gebührender Berücksichtigung aller einschlägigen Umstände, die beiden Theorien in keinem Falle einander wirklich feindlich und unversöhnlich gegenüberstehen können. Man darf daher annehmen, daß alle Ergebnisse, welche man aus der Thermodynamik zieht, sich auch auf Grund der kinetischen Theorien werden erhalten lassen. Wenn wir uns eine hinreichend exakte Vorstellung

machen könnten von den molekularen Bewegungen und Kräften in einer Wassermasse, einem Stück Eis oder einem Kupferdraht, so würde es möglich sein, aus deren Studium den Schmelzpunkt bei einem gegebenen Druck und die durch eine plötzliche Kontraktion in dem Drahte erzeugte Erwärmung zu berechnen. Man kann sogar annehmen, daß es hierzu nicht einmal notwendig sein würde, die unsichtbaren Bewegungen im Innern der Körper bis in ihre letzte Einzelheit zu verfolgen. Das Carnot-Clausiussche Prinzip muß irgend einer allgemeinen Eigenschaft dieser Bewegungen entsprechen; es wird also genügen, diese Eigenschaft zu kennen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, eine Herleitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik zu geben, welche sich auf die Mechanik der Molekularsysteme gründet.

Leider sind die Physiker trotz aller Anstrengungen noch weit davon entfernt, für dieses wichtige Problem, welches sich im letzten Kapitel der Thermodynamik von Poincaré behandelt findet, eine vollauf befriedigende Lösung gefunden zu haben. · Um Ihnen die Schwierigkeiten dieser Aufgabe zu zeigen, möchte ich die Frage ein wenig präzisieren und mich dabei der größeren Einfachheit halber auf die Betrachtung der Gleichgewichtszustände beschränken.

Bestimmt man einen Gleichgewichtszustand für ein beliebiges System durch eine gewisse Anzahl von Parametern α, β, γ, . . ., und eine unendlich kleine Veränderung dieses Zustandes durch die Differentiale $d\alpha$, $d\beta$, $d\gamma$, . . ., so wird man die Wärmemenge, welche man dem System zuführen muß, damit die Änderung vor sich gehe, darstellen können durch einen Ausdruck von der Form:

$$A\,d\alpha + B\,d\beta + C\,d\gamma + \ldots, \qquad (1)$$

in welchem die Koeffizienten A, B, C, . . ., Funktionen der Parameter sein werden. Nun lehrt uns das in Rede stehende Gesetz, daß wir, wenn wir diesen Ausdruck durch die absolute Temperatur T dividieren, ein vollständiges Differential erhalten. Mit anderen Worten: die Temperatur ist ein integrierender Divisor des Ausdrucks, den wir für die Wärmemenge finden.

Selbstverständlich kann man zum Beweis dieses Satzes erst schreiten, nachdem man die Anwendbarkeit des Temperaturbegriffes auf das System erwiesen hat. Man muß sich also Rechenschaft geben über die experimentellen Tatsachen, auf welche sich dieser Begriff gründet, und von denen es genügen wird, hier die folgende anzuführen.

Befinden sich drei Körper in solchen Zuständen, daß keinerlei Temperaturaustausch stattfindet, wenn man den ersten mit dem zweiten

oder dem dritten in Berührung bringt, so kann man auch die beiden letzteren miteinander in Berührung bringen, ohne daß der eine an den andern Wärme abgibt oder ihm Wärme entzieht.

Wir haben hier ein ganz einfaches Gesetz, für welches wir zunächst eine allgemeine Herleitung geben müßten; dabei sind, wohl verstanden, nur solche Hypothesen einzuführen, welche sich auf alle Körper, feste, flüssige und gasförmige anwenden lassen. Unglücklicherweise treten hierbei aber ernste Schwierigkeiten auf, und es ist bisher noch nicht möglich gewesen, dieselben zu überwinden. Nur für einige ganz einfache Fälle hat die Theorie zu diesem Gesetz des Temperaturgleichgewichts führen können.

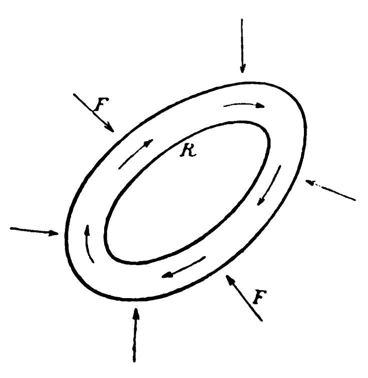


Fig. 1.

Man darf indessen nicht glauben, daß in den Bestrebungen zur Begründung der Thermodynamik auf die Prinzipien der Mechanik keinerlei Fortschritte zu verzeichnen seien. Wir verdanken Helmholtz [1]) wertvolle Untersuchungen über eine Klasse von Systemen, deren Bewegungen eine enge Analogie mit den Wärmeerscheinungen zeigen. Diese Systeme, welche man als monozyklische bezeichnet, sind dadurch charakterisiert, daß ihre Bewegung vollständig definiert werden kann durch eine einzige Größe, welche die Rolle einer Geschwindigkeit spielt; außerdem verändern sich im Verlaufe der Bewegung die Eigenschaften des Systems in keiner Weise. Um ein Beispiel zu nehmen, denken wir uns ein ringförmiges Rohr R (Fig. 1). Dasselbe sei vollkommen von einer inkompressiblen Flüssigkeit erfüllt, und seine

1) Helmholtz, Studien zur Statik monozyklischer Systeme, Sitzungsberichte d. Ak. d. Wiss., Berlin, 159 und 311, 1884.

Wandung möge unter der Einwirkung des Druckes der Flüssigkeit im Innern und eines Systems äußerer Kräfte *F*, welches wir angreifen lassen, durchaus verschiedene Dimensionen und Gestalten annehmen können. Wir wollen annehmen, daß keinerlei Reibung stattfinde, weder in der Flüssigkeit, noch zwischen dieser und der Röhrenwandung. Dann wird die Flüssigkeit, wenn sie einmal in der Pfeilrichtung in Bewegung gesetzt worden ist, niemals aufhören zu zirkulieren.

Ich will Ihnen jetzt die Ähnlichkeit zwischen diesem System und denjenigen zeigen, welche man in der Wärmetheorie studiert, wie z. B. einer Gasmasse, welche in einem Zylinder unter einem beweglichen Stempel eingeschlossen ist. Der Einfachheit halber will ich der Röhre eine kreisförmige Gestalt geben, wie solche in Fig. 2 dargestellt ist.

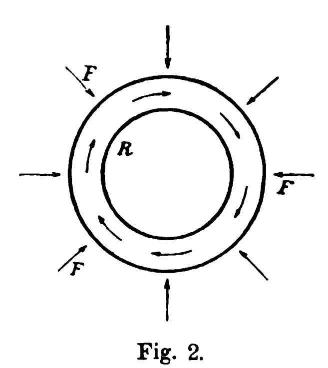


Fig. 2.

Um die Symmetrie nicht zu stören, müssen die äußeren Kräfte die in der Figur durch die Pfeile *F* angedeuteten, oder auch die entgegengesetzten Richtungen haben; sie müssen überdies über den ganzen Umfang gleichförmig verteilt sein. Unter diesen Voraussetzungen kann man den Kreislauf der Flüssigkeit mit den Bewegungen der Moleküle in dem Gase und die eben erwähnten Kräfte mit dem äußeren Druck vergleichen, welchen wir auf den Stempel ausüben. Vergrößern wir diesen Druck, so können wir den Stempel hinuntertreiben; dadurch wird die Intensität der Molekularbewegung erhöht werden. Ebenso wird die Flüssigkeit eine größere Geschwindigkeit annehmen, wenn wir durch eine Vergrößerung der Kräfte *F* unserem Ringe einen kleineren Durchmesser geben.

Um die Analogie vollständig zu machen, muß man sich noch vorstellen, daß man durch irgend welche Hilfsmittel direkt auf den Kreislauf der Flüssigkeit einwirken kann, indem man ihn beschleunigt oder

verlangsamt durch Kräfte in der Richtung der Strömung oder in entgegengesetzter Richtung. Die positive oder negative Arbeit dieser Kräfte — die „zyklische Arbeit“, wie wir sie nennen wollen — wird einer Wärmemenge entsprechen, welche der Gasmasse zugeführt oder entzogen wird.

Wir wollen nun unserem Ring irgend eine unendlich kleine Veränderung erteilen, welche bestehen soll in gleichzeitigen Änderungen des Radius und der Geschwindigkeit der Bewegung im Innern. Man kann dann die zyklische Arbeit berechnen und zeigen, daß der Ausdruck, zu welchem man dabei gelangt, nach Division durch den Wert der kinetischen Energie der Flüssigkeit, bezogen auf die Volumeneinheit, ein vollständiges Differential wird. Das bleibt auch noch richtig für den Fall einer Röhre von beliebiger Gestalt, bei welcher zur Zustandsbestimmung eine größere Anzahl von Parametern erforderlich ist als bei der kreisförmigen Röhre, welche wir eben betrachtet haben.

Wir sind nun dem thermodynamischen Gesetz ganz nahe gekommen: wir brauchen nun nur noch die Sache so einzurichten, daß die auf die Volumeneinheit bezogene kinetische Energie die Rolle der Temperatur vertritt. Das läßt sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen. Denken wir uns, wir hätten eine gewisse Anzahl solcher ringförmiger Röhren, und wir wären durch irgend einen Mechanismus, den man erfinden könnte, in der Lage, zwischen der Flüssigkeitsbewegung in zwei Röhren eine Verbindung herzustellen, derart, daß durch diese Verbindung gleiche Geschwindigkeiten in beiden Systemen bedingt würden. Lassen wir nun zwei Röhren, für welche die auf die Volumeneinheit bezogene kinetische Energie denselben Wert hat, sozusagen ineinander greifen, so wird ihr Zustand sich nicht ändern; die kinetische Energie entspricht also durchaus der Temperatur.

Die Analogie, welche ich im Vorstehenden dargelegt habe, ist sicherlich sehr auffallend, und es scheint mir außer Zweifel, daß Helmholtz mit dieser Theorie der monozyklischen Systeme auf das hingewiesen hat, was bei einer mechanischen Ableitung des thermodynamischen Gesetzes den springenden Punkt bilden muß. In der Tat hat die Molekularbewegung genau die beiden Eigenschaften, denen wir bei der Bewegung eines monozyklischen Systems begegnet sind: ihre Bewegung kann in jedem Augenblick durch eine einzige Größe, beispielsweise durch die gesamte kinetische Energie des Körpers, definiert werden, und die Bewegung kann unbegrenzt fortdauern, ohne daß dadurch die geringste Veränderung in dem Zustand des Systems hervorgebracht würde.

Indessen, das muß wohl beachtet werden, trotz alledem besteht ein tiefgehender Unterschied: während in unserem Ringe die Flüssigkeit sich sozusagen als ein Ganzes bewegt, haben die Moleküle der Körper äußerst verschiedene Bewegungen, nicht nur hinsichtlich ihrer Richtung, sondern auch hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit. Es ist nicht zulässig, auf diese unregelmäßige Bewegung ohne weiteres die Ergebnisse anzuwenden, welche wir für den viel weniger verwickelten Fall der mit Flüssigkeit gefüllten Ringe erhalten haben. Die Probleme, welche ein aus unzähligen Teilchen zusammengesetztes System bietet, verlangen eine Untersuchung für sich und nach einer dieser Art von Fragen angepaßten Methode. Maxwell hat bereits den Weg bezeichnet, den man hier zu verfolgen hat, indem er seine statistische Methode geschaffen hat, welche übrigens ganz naturgemäß ist und sich fast von selbst aufdrängt. Da es unmöglich ist, in der Vorstellung die individuellen Moleküle zu verfolgen, sieht man sich dazu geführt, sie in Gruppen zu vereinen, dergestalt, daß diejenigen Moleküle, welche derselben Gruppe angehören, als in demselben Bewegungszustande befindlich angesehen werden können. Man richtet nun sein Augenmerk auf die Anzahl der Moleküle, welche sich in einer bestimmten Gruppe befinden, und auf die Veränderungen dieser Anzahl von Augenblick zu Augenblick, und man untersucht, welchen Anteil die verschiedenen Gruppen an den Eigenschaften des gesamten Systems und an den Erscheinungen haben, welche man beobachten kann.

Wie Sie sehen, ähnelt dies Verfahren sehr der Statistik, wie man sie auf eine Bevölkerung anwenden würde, und Sie werden wohl glauben, daß keine Befürchtung zu bestehen braucht, daß etwa die Zahl der Individuen, d. h. der Moleküle, zu klein sei, um die Anwendung der Methoden der Statistik zu gestatten: die Anzahl der Moleküle ist schon in einem Kubikmillimeter eines Gases so hoch, daß keine Bevölkerung sie jemals wird erreichen können.

Die statistische Methode ist in dem letzten Werke von Gibbs: Prinzipien der statistischen Mechanik, als ein Zweig der Mechanik entwickelt worden. Boltzmann[1]) hat sie mit vielem Erfolg bei seinen Studien über die Molekulartheorie angewendet. Ich will hier nur auf einen sehr wichtigen Satz eingehen, der auf diese Weise, wenn auch nicht streng bewiesen, so doch zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht worden ist: bei einer gegebenen Temperatur

1) s. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1896.

hat jedes individuelle Teilchen, welcher Art es auch sein mag, ob Molekül, Atom oder Ion, das teilnimmt an der Molekularbewegung, im Mittel in jedem Körper dieselbe kinetische Energie, und diese Energie ist proportional der absoluten Temperatur T, so daß sie also dargestellt wird durch αT, wo α eine universelle Konstante ist.

Dieses Ergebnis, oder wenn Sie lieber wollen, diese Hypothese werden wir noch zu benutzen haben, und Sie werden die Konstante α in mehreren unserer Gleichungen wiederfinden.

Was nun die Ableitung des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes anlangt, so haben wir zwar das Modell dafür in der Theorie der monozyklischen Systeme und das notwendige Hilfsmittel in der statistischen

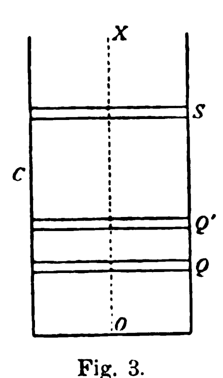


Fig. 3.

Methode; die Ableitung selbst aber bleibt noch auszuführen. So werden Sie mir denn gestatten, nicht weiter darauf einzugehen.

Wir wollen vielmehr zu den speziellen Problemen übergehen, welche ich Ihnen vorführen möchte. Wenn diese Probleme ein wenig unzusammenhängend sind, und wenn es bei der Erörterung derselben den Anschein gewinnt, als verlöre ich meinen hauptsächlichen Gegenstand, nämlich die Beziehung zwischen der Thermodynamik und den kinetischen Theorien, aus den Augen, so werden Sie das hoffentlich entschuldigen.

Wir wollen zunächst eine Gasmasse betrachten, welche in einem senkrechten Zylinder C (siehe Fig. 3) eingeschlossen ist und der Wirkung der Schwerkraft unterliegt. Welcher Art wird der stationäre Zustand sein, der sich in diesem System ausbilden wird?

Die Thermodynamik hat ihre Antwort gleich bereit. Sie fordert,

daß die Temperatur in allen Höhen dieselbe sei; wenn es nämlich anders wäre, so würden Sie sich leicht einen Versuch vorstellen können, bei welchem, entgegen dem Carnot-Clausiusschen Prinzip, Wärme von einem kalten zu einem warmen Körper übergeführt werden würde.

Hier haben wir bereits ein Ergebnis, welches mit der kinetischen Theorie schwer verträglich zu sein scheint. In der Tat würde man von vornherein glauben, folgende Überlegung anstellen zu können: ein Molekül, welches sich abwärts bewegt, wird unter der Einwirkung der Schwerkraft eine beschleunigte Bewegung haben, ein anderes, welches sich aufwärts bewegt, wird an Geschwindigkeit verlieren. Infolgedessen wird man im unteren Teile der Säule größere Geschwindigkeiten finden als im oberen Teile, d. h., die Temperatur wird am Fuße der Säule höher sein als am Kopfe, da ja durch die lebendige Kraft die Temperatur bestimmt wird.

Glücklicherweise läßt sich diese erste Schwierigkeit überwinden. Maxwell hat vor beinahe 40 Jahren gezeigt [1]), daß man, wenn man diese oberflächliche Überlegung ersetzt durch eine andere, strengere, auf die statistische Methode gegründete, daß man alsdann in der Tat auf Gleichheit der Temperatur in der ganzen Säule schließen muß.

Ich will Ihnen nun die Maxwellsche Lösung zeigen und die Bestätigung geben. Zu diesem Zweck wollen wir drei zueinander senkrechte Koordinatenachsen einführen, von denen die erste OX nach oben gerichtet ist. Wir bezeichnen mit ξ, η, ζ die Komponenten der Geschwindigkeit eines Moleküls nach diesen Achsen, und mit g die durch die Schwerkraft hervorgerufene Beschleunigung. Es sei dx die Dicke einer horizontalen Schicht, welche wir Q nennen wollen, und welche sich in der Höhe x befindet; diese Schicht wird für unsere Beobachtungen zwar als unendlich dünn angesehen, was indessen nicht hindert, daß sie eine ungeheure Anzahl von Molekülen enthält. Unter all diesen Teilchen gibt es eine gewisse Anzahl, für welche die eine Geschwindigkeitskomponente zwischen ξ und $\xi + d\xi$, die zweite zwischen η und $\eta + d\eta$ und die dritte zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ liegt, wo die Intervalle $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ im Vergleich zu den Geschwindigkeiten selbst äußerst klein sind, jedoch groß genug, daß die durch sie charakterisierte Gruppe von Molekülen noch sehr zahlreich ist. Nach diesen Voraussetzungen können wir mit Maxwell sagen, daß die Anzahl der Moleküle dieser Gruppe,

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) **19**, 19, 1860; **20**, 21, 1860; **35**, 129 und 185, 1868.

welche sich in einem bestimmten Augenblick in der Schicht dx befinden, dargestellt werden kann durch den Ausdruck:

$$Ae^{-2ghx}e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,dx\,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (2)$$

in welchem A und h Konstanten sind.

Sie werden diese Formel vielleicht etwas verwickelt finden. Wenn Sie indessen berücksichtigen, daß dieser eine Ausdruck in sich die ganze Statistik der Molekularbewegungen enthält, und daß er uns gestattet, genau den Zustand des Gases in jeder beliebigen Höhe anzugeben, so werden Sie zugeben, daß die Formel wirklich sehr einfach ist.

Wir kommen nunmehr zu ihrer Bestätigung. Gemäß dem Faktor

$$e^{-h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}$$

hat der durch den Ausdruck (2) dargestellte Zustand die Eigenschaft, durch die gegenseitigen Zusammenstöße zwischen den Molekülen nicht gestört zu werden. Maxwell hat hierfür einen Beweis gegeben, welchen ich hier nicht wiederholen will. Wenn ich diesen Satz hier erwähne, so geschieht es, um daraus die Berechtigung abzuleiten, die Zusammenstöße unberücksichtigt zu lassen. Ich werde also, unter der Annahme, daß jedes Molekül seinen Weg ungehindert verfolgen kann, zu zeigen haben, daß der Zustand ebenso wenig durch die Wirkung der Schwerkraft gestört wird.

Der Zustand des Gases wird offenbar dann stationär sein, wenn man in irgend einer beliebigen Schicht in jedem Augenblick die gleiche Anzahl von Teilchen mit einer gegebenen Geschwindigkeit findet; obwohl dies nun immer neue Moleküle sind, die sich in einer Schicht finden, so werden sich doch die Gesamteigenschaften, welche allein beobachtet werden können, nicht verändern.

Es sei nun t ein beliebiges Zeitintervall. Zu Beginn dieses Intervalls enthält die Schicht dx eine durch den Ausdruck (2) gegebene Anzahl von Molekülen, für welche die Geschwindigkeitskomponenten sich innerhalb der angegebenen Grenzen bewegen. Diese Moleküle werden aber unverzüglich die betrachtete Schicht verlassen. Nach Verlauf der Zeit t wird man sie in einer Schicht Q' wiederfinden, welche in einer Höhe liegt, die ich x' nennen will, und sie werden alsdann eine Geschwindigkeit besitzen, deren Komponenten durch ξ', η, ζ dargestellt werden können, da sich die zweite und die dritte Komponente nicht verändert haben werden. Es läßt sich beweisen, daß die Dicke der neuen Schicht als der Dicke dx gleich angesehen werden kann, und daß die Abweichungen der äußersten Werte der Geschwindigkeitskomponenten auch jetzt noch $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ sind. Man sieht also, daß die Anzahl der Moleküle, welche sich nach Ablauf des Zeitintervalls t in der

Schicht Q' befinden, und deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ' und $\xi' + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen, durch den Ausdruck (2) gegeben ist. Wenn andererseits der Zustand stationär ist, und wenn man infolgedessen in jedem Augenblick die Formel (2) anwenden kann, so muß man immer dieselbe Anzahl erhalten, wenn man x durch x' und ξ durch ξ' ersetzt. Es muß also sein:

$$Ae^{-2ghx - h(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} = Ae^{-2ghx' - h(\xi'^2+\eta^2+\zeta^2)}.$$

Man sieht unmittelbar, daß dies in der Tat zutrifft, denn für ein der Schwerkraft unterworfenes Molekül genügen die Geschwindigkeitskomponenten in vertikaler Richtung ξ und ξ', welche es in den Höhen x und x' besitzt, der Beziehung:

$$2gx + \xi^2 = 2gx' + \xi'^2.$$

Betrachten wir nun den Ausdruck (2) etwas näher. Er enthält zwei Faktoren, von denen der erste nur von x und der zweite von ξ, η, ζ abhängt. Das bedeutet: wenn sich x ändert, so werden sich die Zahlen der in den verschiedenen durch ihre Geschwindigkeiten unterschiedenen Gruppen enthaltenen Moleküle alle in demselben Verhältnis ändern. Wenn Sie also die Statistik für die in einer Schicht Q befindlichen Moleküle aufstellen und darauf für die in einer Schicht S befindlichen, so werden Sie für die verschiedenen Gruppen Zahlen finden, welche sich durch einen konstanten Faktor unterscheiden. Es ist gerade so, als ob man es mit zwei Bevölkerungen zu tun hätte, und als ob jeder Einwohnerzahl einer gewissen Altersstufe in der ersten Bevölkerung eine doppelt so große Einwohnerzahl der gleichen Altersstufe in der zweiten Bevölkerung entspräche. Das mittlere Alter würde dann in beiden Fällen dasselbe sein. In der gleichen Weise können Sie folgern, daß die mittlere Geschwindigkeit und die mittlere kinetische Energie in allen Höhen dieselben sind; die Temperatur ändert sich also nicht von einer Schicht zur andern.

Was nun die Dichte angeht, so ist diese offenbar dem Faktor e^{-2ghx} proportional. Es läßt sich nachweisen, daß dies übereinstimmt mit dem Gesetz, welches man in der gewöhnlichen Theorie für das Gleichgewicht einer Gasmasse erhält: es ist dies das Gesetz, dessen man sich bedient, wenn man die Höhe von Bergen mittels des Barometers bestimmen will.

Wir könnten nun zu immer komplizierteren Systemen übergehen und jedesmal versuchen, uns ein Bild zu machen, welches den thermodynamischen Ableitungen entspricht. Um ein Beispiel zu geben, welches nicht ohne gewisses Interesse ist, so können wir uns vorstellen, daß

das soeben besprochene Gas, welches ich der Kürze halber mit dem Buchstaben M bezeichnen will, durch eine auf einen Gleichgewichtszustand hinauslaufende Dissoziation in zwei andere Gase M_1 und M_2 zerfallen kann. Wir werden dann schließlich ein Gemisch aus drei Gasen M, M_1, M_2 haben, und der Dissoziationsgrad, welcher von der Dichte abhängt, wird nicht über die ganze Ausdehnung unserer vertikalen Säule der gleiche sein.

Indessen verlangt die Thermodynamik, daß trotz der Verschiedenheiten in der Dichte das Gleichgewicht gleichzeitig in allen horizontalen Schichten bestehen soll. Wir haben hier wieder ein Resultat, welches durch die kinetische Theorie gerechtfertigt werden kann.

Man braucht sich nur daran zu erinnern, daß, wie leicht nachzuweisen ist, die Konstante h in unserer Formel (2) dem Molekulargewicht des Gases proportional ist, und hat dann nur das wohlbekannte Dissoziationsgesetz von Guldberg und Waage anzuwenden.

Bezeichnen wir mit $\varDelta$, $\varDelta_1$, $\varDelta_2$ die Dichten der drei Gase, so können wir dieses Gesetz durch die Formel

$$\varDelta = k\,\varDelta_1\,\varDelta_2 \quad \text{. . . . .} \quad (3)$$

ausdrücken, wo k eine Konstante ist, und wobei die Voraussetzung gemacht ist, daß ein Molekül des Gases M in ein Molekül von M_1 und ein Molekül von M_2 zerfalle. Andererseits können wir mit h, h_1, h_2 die Konstanten bezeichnen, welche in den Maxwellschen Formeln auftreten, wenn wir diese auf die drei Körper anwenden. Das Gleichgewicht jedes Gases für sich betrachtet, erfordert dann, daß die Dichten sich von einer Schicht zur andern in den gleichen Verhältnissen ändern wie die Größen:

$$e^{-2ghx}, \quad e^{-2gh_1x}, \quad e^{-2gh_2x};$$

mit anderen Worten, daß sie sich darstellen lassen durch:

$$\left.\begin{aligned} \varDelta &= Ce^{-2ghx}, \\ \varDelta_1 &= C_1e^{-2gh_1x}, \\ \varDelta_2 &= C_2e^{-2gh_2x}. \end{aligned}\right\}$$

Da die Koeffizienten h, h_1, h_2 den Molekulargewichten proportional sind, und da das Molekulargewicht des Gases M die Summe der Molekulargewichte von M_1 und M_2 ist, so haben wir:

$$h = h_1 + h_2.$$

Wir setzen nun die Werte für $\varDelta$, $\varDelta_1$ und $\varDelta_2$ in die Gleichung (3) ein; wir können dann dividieren durch den Faktor e^{-2ghx}, welcher gleich dem Produkt aus e^{-2gh_1x} und e^{-2gh_2x} ist, und unsere Gleichung geht über in:

$$C = k\,C_1\,C_2.$$

Da hieraus die Koordinate x verschwunden ist, kann sehr wohl in allen Schichten gleichzeitig Gleichgewicht bestehen.[1][2]

Ich habe bisher nur von gasförmigen Körpern gesprochen, welche eine so kleine Dichte haben, daß sie den Gesetzen von Boyle und von Gay-Lussac gehorchen. Die Probleme werden viel schwieriger, wenn man zu dichteren Aggregatzuständen der Materie übergeht. Auch ist die so fruchtbare Formel, durch welche van der Waals die Kontinuität zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande ausgedrückt hat, nur eine angenäherte, und dieser Physiker hat in seiner schönen Theorie der Gemische gleichzeitig Gebrauch machen müssen von Überlegungen, welche sich auf die Molekulartheorie gründen, und von solchen, die der Thermodynamik angehören.

Um Ihnen ein Beispiel eines Problems zu geben, welches die kinetische Theorie bislang noch nicht zu lösen vermocht hat, obschon sie nicht weit davon entfernt ist, will ich einige Worte über das Gleichgewicht einer der Wirkung der Schwerkraft unterworfenen verdünnten Lösung sagen.

Wie Sie wissen, kann man mehrere Eigenschaften einer solchen Lösung mit dem Begriff des osmotischen Druckes verbinden. Wenn wir uns dieses Begriffs bedienen, so werden wir leicht die Regel finden, welche die Änderungen der Konzentration in vertikaler Richtung beherrscht.

Stellen Sie sich zu diesem Zwecke vor, daß die Lösung enthalten sei in einem in das Lösungsmittel, sagen wir in das Wasser eintauchenden vertikalen Zylinder, dessen untere und obere Wandung semiper-

---

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) 35, 215, 1868.

2) Die vorstehende Überlegung ist leicht einzusehen für den Fall, wo die Reaktion zwischen den drei Gasen in der bekannten Bezeichnungsweise durch die Formel

$$n\,M \rightleftarrows n_1 M_1 + n_2 M_2$$

dargestellt wird, wo n, n_1, n_2 beliebige ganze Zahlen sind. Wegen der Proportionalität zwischen den Koeffizienten h, h_1, h_2 und den Molekulargewichten erhält man dann:

$$n\,h = n_1 h_1 + n_2 h_2,$$

während das Gesetz von Guldberg und Waage die Form

$$\Delta^n = k\,\Delta_1^{n_1}\,\Delta_2^{n_2}$$

annimmt.

Die Gleichgewichtsbedingung

$$C^n = k\,C_1^{n_1}\,C_2^{n_2}$$

ist wiederum unabhängig von der Höhe.

meabel sein sollen. Nach der Thermodynamik wird sicherlich ein Gleichgewichtszustand eintreten.

Bezeichnen wir in diesem Zustande mit p_1 und p_2 die in der Lösung an der unteren und der oberen Grundfläche herrschenden Drucke, mit p'_1 und p'_2 die Drucke, welche wir in den Wasserschichten finden, welche mit eben diesen Flächen in Berührung sind, mit O_1 und O_2 die osmotischen Drucke am Grunde und am Kopfe der Säule; dann werden wir nach der Definition haben:

$$\left.\begin{array}{l} p_1 - p'_1 = O_1, \\ p_2 - p'_2 = O_2. \end{array}\right\}$$

Ich will die Voraussetzung machen, daß der horizontale Querschnitt des Zylinders gleich der Flächeneinheit sei, und daß die Dicke der Wandung vernachlässigt werden könne. Ist dann Q das Gewicht der in dem Zylinder enthaltenen Lösung und Q' dasjenige eines gleichen Volumens Wasser, so findet man:

$$\left.\begin{array}{l} p_1 - p_2 = Q, \\ p'_1 - p'_2 = Q', \end{array}\right\}$$

also:

$$O_1 - O_2 = Q - Q'. \quad \quad \quad (4)$$

Das ist die gesuchte Regel, denn sie ergibt uns die Unterschiede zwischen den Werten, welche der osmotische Druck in verschiedenen Höhen aufweist, und diese Werte stehen in enger Beziehung zu den Konzentrationen.

Versucht man nun, dasselbe Ergebnis unter Benutzung der Molekulartheorie zu erhalten, so findet man, daß dies in der Tat möglich ist, vorausgesetzt, daß man eine Annahme macht, welche bisher noch nicht streng hat bewiesen werden können.[1]) Wenn Sie in einem Liter Wasser ein wenig Salz lösen und die Forderung stellen, daß die Mischung dann noch das Volumen von einem Liter einnehmen soll, so müssen Sie zuvor eine kleine Wassermenge fortnehmen. Man kann sagen, daß diese kleine Wassermenge durch das Salz ersetzt oder verdrängt wird. Um nun zu der Formel (4) zu gelangen, muß man annehmen, daß in einer der Schwerkraft unterworfenen Lösung auf die Salzmoleküle in ihrer Gesamtheit von seiten der Wassermoleküle eine Kraft ausgeübt wird, welche dem Gewicht des verdrängten Wassers gleich und entgegengesetzt gerichtet ist.

Dieser Satz, welcher uns das Prinzip des Archimedes vergegenwärtigt, ist so einfach, daß man wohl hoffen darf, ihn durch eine

1) Lorentz, Sur la théorie moléculaire des dissolutions diluées, Arch. néerl. 25, 107, 1892.

direkte Überlegung beweisen zu können. Wenn das gelingen sollte, so wird man abermals die Übereinstimmung mit der Thermodynamik hergestellt haben.

Die Schlußfolgerung, welche sich aus all diesen Beispielen ergibt, ist, wie mir scheint, die folgende: obschon die Thermodynamik noch lange unser zuverlässigster Führer durch das Labyrinth der Erscheinungen bleiben wird, haben wir doch gute Gründe dafür, die kinetischen Theorien mehr und mehr zu entwickeln. Dieselben werden zwar das Carnot-Clausiussche Prinzip sobald nicht ersetzen, können aber sehr nützlich sein zur Beleuchtung der aus den Formeln der Thermodynamik, welche an und für sich nicht recht zur Einbildungskraft sprechen, hergeleiteten Folgerungen.

Ich möchte Ihnen nunmehr vorschlagen, unsere Vergleichung der beiden Anschauungsweisen weiter fortzusetzen und uns dabei auf ein anderes Gebiet der Physik zu begeben.

Wir wollen zunächst die thermoelektrischen Erscheinungen untersuchen, d. h.:

1. die elektromotorische Kraft, welche in einem aus zwei Metallen zusammengesetzten Stromkreise durch eine Temperaturdifferenz der Berührungsstellen hervorgerufen wird;

2. die unter dem Namen des Peltier-Effektes bekannte Entwicklung oder Absorption von Wärme an diesen Berührungsstellen; und

3. die Wärmewirkung in einem ungleichmäßig erwärmten und von einem elektrischen Strom durchflossenen Metall.

Diese verschiedenen Effekte sind untereinander durch thermodynamische Formeln verbunden, welche zuerst von Clausius[1]) und von Lord Kelvin[2]) entwickelt worden sind. Lord Kelvin hat sogar auf diese Weise das letzte der drei Phänomene vorherzusagen vermocht. Er schloß aus seinen Gleichungen, daß ein in der Richtung von den wärmeren zu den kälteren Partien des Metalles fließender Strom in einigen Metallen eine Wärmeentwicklung und in anderen eine Wärmeabsorption hervorrufen müsse, in der Weise, daß in jedem Falle diese Wirkung umgekehrt werden müsse, wenn man die Stromrichtung umkehrt. Die eklatanteste Bestätigung dieser Voraussage durch das Experiment ließ nicht lange auf sich warten.

Die kinetische Theorie ist lange im Hintertreffen geblieben, und

1) Clausius, Pogg. Ann. 90, 513, 1853. — Die mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., Braunschweig 1879, 2, 170.

2) W. Thomson, Edinburgh Roy. Soc. Trans. 21, 1854.

erst in den letzten Jahren haben **Riecke**[1]) und **Drude**[2]) in glücklicher Weise die Elektronentheorie auf diesen Gegenstand angewandt. Ich werde Ihnen diese Anwendung vorführen mit einer gewissen Vereinfachung, welche ich zuvor rechtfertigen will.

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß die Masse der Elektronen, aus denen die Kathodenstrahlen und die β-Strahlen des Radiums gebildet werden, weit kleiner ist als diejenige eines Wasserstoffatoms; sie beträgt nur den tausendsten oder zweitausendsten Teil derselben, und man kann daher sagen, daß diese Teilchen, welche vom Radium mit ungeheuren Geschwindigkeiten ausgeschleudert werden, die kleinsten uns bekannten Teilchen sind. Im Gegensatz hierzu hat man für die positiven Elektronen, welche in Gestalt der α-Strahlen gleichfalls vom Radium ausgesandt werden, und welche sich auch in gewissen Erscheinungen der elektrischen Entladung wieder finden, stets eine Masse von derselben Größenordnung gefunden wie die der Atome selbst.

Diese Ergebnisse führen uns zu der Annahme, daß die positiven Ladungen immer an die ponderablen Atome gebunden sind, und wir wollen die Voraussetzung machen, daß dies auch für die Metalle gelte, und daß nur die negativen Elektronen bei ihrer Bewegung in den intermolekularen Zwischenräumen die Elektrizität von einem Punkt zum andern übertragen.

Allerdings führt diese Vorstellungsweise zu Schwierigkeiten, wenn man nämlich den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Elektrizitätsbewegung in den Metallen erklären will; indessen will ich mich dabei nicht aufhalten. Es kommt übrigens wenig darauf an, ob unsere Hypothese der Wirklichkeit vollkommen entspricht oder nicht; für unseren Zweck würde die Betrachtung eines fingierten Metalls ausreichen; wir können uns also auf eine einzige Art freier Elektronen beschränken.

Wir wollen uns nun vorstellen, daß diese Teilchen teilnehmen an der Wärmebewegung, von welcher die ponderablen Atome beseelt sind: dann wird das System der Elektronen zwischen den Atomen eines Metalles etwa einem Gase zu vergleichen sein, das in einem porösen Körper eingeschlossen ist. Was nun die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen betrifft, so muß sie sehr hoch sein, wenn wir fordern, daß die mittlere wirkliche Energie denselben Wert αT haben soll wie diejenige eines Gasmoleküls. Nun können wir die Masse eines Teilchens

1) **Riecke**, Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme; Wied. Ann. **66**, 353, 545 und 1199, 1898.

2) **Drude**, Zur Elektronentheorie der Metalle; Ann. d. Phys. (4) **1**, 566, 1900; **3**, 369, 1900.

auf den zweitausendsten Teil derjenigen eines Wasserstoffatoms schätzen, d. h. auf den viertausendsten Teil der Masse eines Moleküls dieses Gases; die Geschwindigkeit seiner Bewegung muß mithin mehr denn 60 mal größer sein als diejenige der Wasserstoffmoleküle bei der gleichen Temperatur. Daraus ergibt sich für die Temperatur von 0^0 C eine Geschwindigkeit von mehr als 100 km in der Sekunde.

Man muß indessen nicht glauben, daß die Elektronen mit dieser ungeheuren Geschwindigkeit große Strecken geradlinig durchlaufen können.

In Wirklichkeit werden sie, gerade wie die Moleküle eines Gases, mit denen wir sie eben verglichen haben, eine Zickzackbewegung ausführen. Nach einem sehr kurzen Weg finden sie ihre Bahn durch ein Metallatom versperrt, und sie haben unzählige Stöße zu erleiden, durch welche sie bald in dieser, bald in jener Richtung zurückgeworfen werden.

Man kann annehmen, daß die Anzahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit für ein gegebenes Metall und für eine gegebene Temperatur einen bestimmten Wert hat, daß dieser Wert von Metall zu Metall ein anderer und für jeden einzelnen Körper eine Funktion der Temperatur ist. Diese Hypothese ist durchaus naturgemäß, wenn man sich vorstellt, daß die beweglichen Elektronen durch eine Art von Dissoziation in Freiheit gesetzt worden sind. In der Tat wird der Grad dieser Dissoziation unzweifelhaft von der Temperatur abhängen.

Auf diese Grundlagen ist es nicht sehr schwierig, eine Theorie der Thermoelektrizität aufzubauen.[1]) In erster Linie kann man die Potentialdifferenz erklären, welche zwischen zwei Stücken aus verschiedenem Metall, A und B, besteht, welche miteinander in Berührung stehen, und zwar läßt sich diese Erklärung in sehr interessanter Weise geben. Wir wollen, um die Begriffe festzulegen, annehmen, daß das Metall B eine größere Anzahl freier Elektronen enthalten soll als das Metall A. Dann wird eine gewisse Anzahl dieser Elektronen infolge ihrer Wärmebewegung sich durch die Grenzfläche hindurch von dem Metall B nach dem Metall A hin bewegen. Man könnte beinahe sagen, daß eine Verdampfung negativer Elektrizität im ersten Körper und eine Kondensation im zweiten stattfinden wird. Es ist gerade so, als hätte man in einen und denselben Raum zwei Salze in wässriger Lösung von verschiedener Dampfspannung gebracht.

Es besteht indessen in dem Falle der zwei Metalle eine Ursache,

1) Lorentz, The motion of electrons in metallic bodies; Proc. Acad. of Sc. Amsterdam, 483, 585 und 684, 1904—1905.

welche nach Verlauf einer sehr kurzen Zeit dem Destillationsprozeß ein Ende machen wird. Man begreift, daß, sobald einige der beweglichen Elektronen sich nach dem Metall A hin bewegt haben werden, dieser Körper eben infolgedessen eine gewisse negative Ladung erhalten haben wird, welche naturgemäß von einer positiven Ladung auf B begleitet ist. Die von diesen Ladungen ausgeübten elektrischen Kräfte werden sich der Überführung neuer Elektronen entgegenstellen und dieselbe schließlich ganz aufhören lassen. Es wird also bald ein Gleichgewichtszustand vorhanden sein, und man kann beweisen, daß dieser Zustand charakterisiert wird durch eine Potentialdifferenz, welche ihrerseits vollkommen bestimmt ist durch die Anzahl N_a und N_b der in der Volumeneinheit der beiden Metalle enthaltenen Elektronen.

Ich muß hinzufügen, daß eine Potentialdifferenz auch durch Molekularkräfte hervorgebracht werden könnte, welche auf sehr kurze Entfernungen zwischen den ponderablen Atomen und den Elektronen wirken. Wenn beispielsweise diese letzteren von dem Metall A stärker angezogen würden als von B, so würde sich daraus gleichfalls eine Zunahme des Potentials von B und eine Abnahme des Potentials von A ergeben. Allein diese Molekularkräfte können niemals einen Strom in einem geschlossenen Stromkreise hervorbringen, und wir können somit davon Abstand nehmen, sie in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen.

Die in einem thermoelektrischen Stromkreise auftretende elektromotorische Kraft läßt sich nun in folgender Weise berechnen.

Zu diesem Zwecke muß man beachten, daß die Zahlen N_a und N_b Funktionen der Temperatur sind. Daraus folgt nicht nur, daß die Potentialdifferenz an den beiden Berührungsstellen nicht dieselbe ist, weil diese Stellen ja verschiedene Temperatur haben, sondern es folgt auch, daß die Wärmebewegung in den homogenen Teilen des Stromkreises suchen wird, die Bewegung der Elektronen in einer bestimmten Richtung zu halten. Durch Kombination dieser verschiedenen Effekte gelangt man zu einer Formel, die ich Ihnen hier vorführen möchte: bezeichnet man mit T' und T'' die Temperaturen der beiden Berührungsstellen, und betrachtet man die gesuchte elektromotorische Kraft F als positiv, wenn sie einen Strom hervorbringt, der an der ersten Berührungsstelle von A nach B verläuft, so hat man:

$$F = \frac{2\alpha}{3\varepsilon} \int_{T'}^{T''} \log \operatorname{nat} \frac{N_b}{N_a}\, dT.$$

In dieser Gleichung haben N_a und N_b die angegebene Bedeutung, α ist die universelle Konstante, von der schon früher die Rede war, und

ε ist nichts anderes als die elektrische Ladung eines Elektrons. Nehmen wir nach dem Vorgange vieler Physiker an, daß diese Ladung gleich ist derjenigen eines Wasserstoffatoms in den Elektrolyten, so können wir das Verhältnis α/ε berechnen. Auf diese Weise findet man, daß der vor dem Integral stehende Koeffizient den Wert 8700 hat, wenn alle Größen in elektromagnetischen Einheiten ausgedrückt werden. Wenn man also F seinem absoluten Werte nach gemessen hat, so wird man daraus auf den Wert des Verhältnisses N_b/N_a schließen können. Für zwei Metalle wie Wismut und Antimon, welche an den beiden äußersten Enden der thermoelektrischen Spannungsreihe stehen, erhält man für dieses Verhältnis ungefähr den Wert 4. Die Stromrichtung zeigt, daß das Wismut das an beweglichen Elektronen weniger reiche Metall sein muß.

Der Weg, welchen wir verfolgen müssen, um die Wärmewirkungen eines Stromes zu erklären, ist nunmehr vollständig vorgezeichnet: man berechnet für ein Element der Strombahn die Arbeit derjenigen Kräfte, welche infolge der Potentialdifferenzen auf die Elektronen wirken, und man berücksichtigt gleichzeitig die Energie der Teilchen, welche in dieses Element eintreten und die aus demselben austreten. Die Rechnung führt schließlich zu ziemlich einfachen Formeln für den Peltiereffekt und für den Thomsoneffekt. Ich kann davon abstehen, sie hier anzuführen. Es genügt, zu sagen — und das interessiert uns eben hier ganz besonders — daß diese Formeln vollkommen mit den Resultaten von Clausius und von Lord Kelvin übereinstimmen.

Wir haben hier abermals eine sehr bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen den beiden Theorien, welche wir miteinander vergleichen wollten. Sie ist um so bemerkenswerter, als wir, offen gesagt, keine Berechtigung hatten, eine solche zu erwarten. Tatsächlich sind nach der Elektronentheorie die thermoelektrischen Erscheinungen eng verknüpft mit der in dem Stromkreis vor sich gehenden Wärmeleitung, während man in der thermodynamischen Theorie von dieser Leitung, welche ein irreversibles Phänomen ist, ganz absehen muß. Wenn wir versuchen wollen, gestützt auf die molekulare Mechanik das zweite Clausiussche Gesetz abzuleiten, so müssen wir zeigen, weshalb es bei der Anwendung dieses Gesetzes auf die Thermoelektrizität zulässig ist, die Wärmeleitung zu vernachlässigen, obgleich dieselbe als ein wesentliches Phänomen betrachtet werden muß.

Das letzte Problem, von dem ich Ihnen zu sprechen mir erlauben möchte, gehört gleichfalls einem Gebiete an, auf welchem die Elektronentheorie und die Thermodynamik einander begegnen. Ich will nämlich

über die Theorie der Wärmestrahlung sprechen. Wie Ihnen bekannt ist, ist diese Theorie durch die berühmten Untersuchungen von Kirchhoff begründet worden, und heute besitzen wir drei wichtige Gesetze, nämlich das von Kirchhoff, das von Boltzmann und das von Wien.

In diesen Gesetzen handelt es sich um das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen E irgend eines Körpers und seinem Absorptionsvermögen A. Um uns die Bedeutung dieser Ausdrücke, in welcher Kirchhoff sie anwendet, ins Gedächtnis zurückzurufen, wollen wir uns vorstellen, wir hätten vor dem Körper M (Fig. 4) zwei Schirme aufgestellt, in welchen wir sehr enge Öffnungen s und s' angebracht hätten. Ein gewisser Teil der Gesamtstrahlung des Körpers M wird durch diese Öffnungen gehen, und man kann diesen Teil in Strahlen verschiedener Wellenlänge zerlegen.

Dies vorausgeschickt, wollen wir nun die Strahlungsintensität betrachten, d. h. die in der Zeiteinheit ausgesandte Energiemenge, soweit

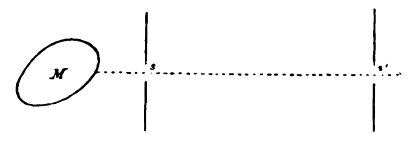


Fig. 4.

sie denjenigen Strahlen angehört, deren Wellenlänge zwischen den Werten λ und $\lambda + d\lambda$ liegt. Es ist leicht ersichtlich, daß die Strahlungsintensität proportional ist der Größe s und s' der Öffnungen und umgekehrt proportional dem Quadrate ihres Abstandes r. Außerdem ist sie proportional $d\lambda$; sie läßt sich also darstellen durch:

$$\frac{E s s'}{r^2} d\lambda,$$

wo der Faktor E für einen gegebenen Körper eine bestimmte Funktion der Temperatur und der Wellenlänge λ sein wird.

Zur Definition des Absorptionsvermögens A wollen wir annehmen, ein Strahlenbündel, dessen Wellenlänge wiederum den Wert λ haben soll, sei durch die Öffnungen s und s' auf den Körper M gerichtet. Wir wollen dann unter A den Bruch verstehen, welcher uns angibt, ein wie großer Teil der auffallenden Energie von dem Körper festgehalten wird. Wir werden jetzt von dem Verhältnis

$$E/A$$

zu sprechen haben.

Das erste unserer drei Gesetze, das Kirchhoffsche[1]), lehrt uns, daß diese Größe von der Natur des Körpers M unabhängig ist. Daraus folgt, daß das Emissionsvermögen E einen um so höheren Wert haben wird, je stärker die Absorption ist. Der größte Wert von E muß sich bei denjenigen Körpern finden, welche die Gesamtheit der auffallenden Strahlen absorbieren; dies sind die vollkommen schwarzen Körper, oder, wie ich sie der Einfachheit halber nennen will, die schwarzen Körper. Für diese Körper wird man erhalten:

$$A = 1.$$

Bezeichnet man also ihr Emissionsvermögen mit E_n, so erhält man für die übrigen Körper

$$\frac{E}{A} = E_n.$$

Man kann also sagen: wir müssen die Emission eines schwarzen Körpers als Funktion der Temperatur und der Wellenlänge untersuchen.

Übrigens hat diese Größe E_n oder E/A noch eine dritte Bedeutung, welche sehr merkwürdig ist: wir wollen uns einen von allen Seiten geschlossenen Hohlraum vorstellen, dessen Wandung vollkommen schwarz und auf der Temperatur T erhalten sein soll. Der Innenraum sei leer, ich will sagen, von Äther erfüllt. Dieser Raum wird nun von zahllosen Strahlen durchsetzt, welche einander in allen Richtungen schneiden, und eben dadurch bildet er den Sitz einer gewissen Energie. Es sei D der Wert dieser Energie in der Volumeinheit, mit anderen Worten die Dichte der Energie, soweit sie von denjenigen Strahlen herrührt, deren Wellenlänge zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegt. Es läßt sich beweisen, daß der numerische Wert dieser Größe sich nur durch einen konstanten Faktor von dem Werte für E_n unterscheidet; es ist nämlich:

$$D = \frac{4\pi}{c} E_n \, d\lambda,$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Bevor wir weiter gehen, müssen wir noch eine Bemerkung machen. Es könnte nämlich der im Innern unseres Hohlraumes herrschende Strahlungszustand dort gleichfalls erregt werden, wenn die Strahlen nicht von den Wänden selbst ausgingen (Fig. 5), sondern von einem irgendwo im Innern des Hohlraumes befindlichen schwarzen Körper M;

1) Kirchhoff, Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. Pogg. Ann. **109**, 275, 1860.

nur müßten wir in diesem Falle annehmen, daß die Wände selbst vollkommen spiegelnd seien. Dann werden sie, ohne selbst neue Energie hinzuzufügen, dazu dienen, die Strahlung über den ganzen Innenraum zu verbreiten; jeder Strahl wird diesen Raum so lange durchlaufen, bis er auf den Körper M selbst auftrifft, wo er dann absorbiert werden wird.

Endlich, und das ist das allermerkwürdigste, wird dieser selbe Strahlungszustand, wie er durch die Energiedichte D charakterisiert wird, auch dann bestehen, wenn der Körper M nicht schwarz, sondern von beliebiger Beschaffenheit ist, vorausgesetzt, daß er für alle Wellenlängen ein wenn auch noch so kleines Emissionsvermögen besitzt. Diese Folgerung hat bereits Kirchhoff selbst aus seinem Gesetz gezogen.

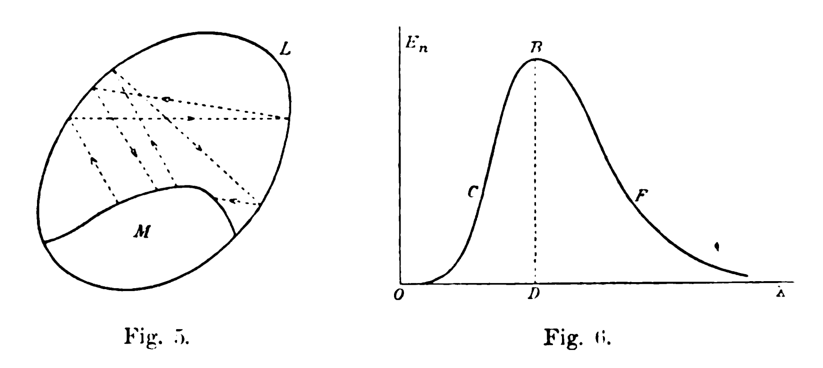


Fig. 5. Fig. 6.

Man kann für jede Temperatur T eine Kurve zeichnen, welche E_n als Funktion der Wellenlänge darstellt, oder, wie man auch sagen kann, welche uns die Energieverteilung im Spektrum eines schwarzen Körpers angibt. Da die Energie für die beiden äußersten Enden des Spektrums sehr klein sein muß, so läßt sich vermuten, daß die Linie eine derartige Gestalt haben wird, wie Sie in Fig. 6 sehen. Übrigens ist dies die Gestalt, welche experimentell gefunden worden ist. Ich habe zu erwähnen vergessen, daß das Problem vom experimentellen Standpunkt aus vollkommen gelöst worden ist.

Nach dieser Einführung können wir nunmehr zu den Gesetzen von Boltzmann und von Wien übergehen. Durch eine recht scharfsinnige thermodynamische Überlegung hat der erste der genannten Physiker[1])

1) Boltzmann, Ableitung des Stefanschen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur, aus der elektromagnetischen Lichttheorie; Wied. Ann. 22, 291, 1884.

gefunden, daß die gesamte Fläche, welche zwischen der Kurve und der λ-Achse eingeschlossen liegt, d. h. die gesamte von einem schwarzen Körper emittierte Energie, der vierten Potenz der Temperatur proportional ist.

Später hat Wien[1]) auf Grund nicht weniger geistreicher Erwägungen gefunden, daß man, wenn man die Kurve für eine Temperatur T kennt, aus ihr durch eine sehr einfache Umformung die einer anderen Temperatur T' entsprechende Kurve finden kann. Man braucht zu diesem Zweck nur alle Abszissen im Verhältnis T' zu T und alle Ordinaten im Verhältnis T'^5 zu T^5 zu verändern. Man sieht unmittelbar, daß hierin das Boltzmannsche Gesetz implicite enthalten ist. Es sei noch bemerkt, daß, nach dem Resultat von Wien, diejenige Wellenlänge, bei welcher das Maximum der Energie auftritt, und welche ich mit λ_m bezeichnen will (— in unserer Figur ist sie der Abstand OD —), daß diese Wellenlänge, wie alle Abszissen, umgekehrt proportional der Temperatur sein muß. Je höher man die Temperatur steigert, um so mehr werden die kleinen Wellenlängen sich in der Strahlung bemerkbar machen.

Ich will Ihnen nicht den Beweis für diese beiden Sätze geben, welche übrigens volle Bestätigung durch das Experiment erhalten haben. Ich glaube sagen zu dürfen, daß der Beweis selbst über jeden Einwand erhaben ist, und daß alle zur Herleitung dieser Sätze erforderlich gewesenen Überlegungen wohl begründet gewesen sind.

Man hat beispielsweise in dieser Beweisführung einen Satz benutzt, welchen man aus der elektromagnetischen Lichttheorie herleitet, wonach Strahlen auf die von ihnen getroffenen Körper einen gewissen Druck ausüben. Weiter ist in den Überlegungen des Herrn Wien die Rede von der Änderung, welche die Wellenlänge erfährt, wenn die Strahlen von einem in Bewegung befindlichen Spiegel reflektiert werden. Diese Änderung ist durch das bekannte Dopplersche Prinzip bestimmt. Es wird nun wohl niemand dieses Prinzip oder die Existenz des von der Strahlung ausgeübten Druckes in Frage ziehen, welch letztere übrigens experimentell von Lebedew und von Nichols und Hull festgestellt worden ist.

Wie ist nun die Stellung der kinetischen Theorie diesen Ergebnissen gegenüber? Nichts ist leichter für sie, als die Emission und Absorption von Licht und Wärme in ihren allgemeinen Grundzügen zu erklären. In der Tat lehrt uns die Dynamik der Elektronen, daß ein

1) W. Wien, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Berlin, 55, 1893.

geladenes Teilchen zum Zentrum einer Strahlung wird, sobald es eine Änderung seiner Geschwindigkeit erfährt. Dies muß nun offenbar in jedem ponderablen Körper der Fall sein, welcher bewegliche Elektronen enthält, gleichviel, ob nun diese Korpuskeln mehr oder minder regelmäßige Schwingungen ausführen, oder ob sie sich unregelmäßig durcheinander bewegen, etwa wie die Moleküle in einem warmen Körper. Andererseits kann man die Elektronen in Bewegung setzen oder ihre Bewegung modifizieren durch die elektrischen Kräfte, welche in einem auf die Elektronen auffallenden Strahlenbündel auftreten; dieses Strahlenbündel wird an die Elektronen eine gewisse Energiemenge abgeben. und diese wird dann die Form annehmen, welche wir als Wärme bezeichnen. Hier haben wir also die Absorption.

Indessen sehen Sie schon ein, daß man hierbei nicht stehen bleiben darf, und daß die kinetische Theorie sich eine schwierigere Aufgabe zu stellen hat. Es wird auch nicht damit genug sein, daß sie uns den Mechanismus zeigt, welcher den Gesetzen von Boltzmann und von Wien zugrunde liegt; sie wird uns auch bekannt machen müssen mit der Gestalt der Funktion, welche durch unsere Figur dargestellt wird, sowie mit der physikalischen Bedeutung der beiden Parameter, welche die Abmessungen der Kurve für eine gegebene Temperatur bestimmen. Zu diesen beiden Parametern kann man einerseits die Gesamtfläche wählen, d. h. die Gesamtemission eines schwarzen Körpers, und andererseits die Wellenlänge λ_m (— welche in der Figur durch OD dargestellt wird —), bei welcher die Emission am stärksten ist.

Was diese Frage ganz besonders interessant gestaltet, ist der Umstand, daß die beiden Parameter von den individuellen Eigenschaften der Körper unabhängig sein müssen. Nehmen wir einen beliebigen Körper, etwa ein Stück Metall oder einen Quarzkristall. Würden wir seine Struktur kennen, und würden wir aller mathematischen Schwierigkeiten Herr werden können, so wären wir in der Lage, die Emission E und die Absorption A für eine willkürlich gewählte Wellenlänge und eine willkürlich gewählte Temperatur zu berechnen. Die Ergebnisse würden von den Eigenschaften des betrachteten Körpers abhängen; sie würden nicht die gleichen sein für das Metall wie für den Quarz. Die Werte indessen, welche wir für das Verhältnis E/A für die beiden Körper finden würden, würden ohne allen Zweifel dieselben werden.

Nun ist der eine dieser beiden Werte durch die Eigenschaften des Metalles und der andere durch diejenigen des Quarzes bestimmt; es müssen somit diese beiden verschiedenen Substanzen notwendigerweise

irgend etwas miteinander gemein haben. Sache der kinetischen Theorie ist es, uns darüber Aufschluß zu geben, welcher Art dieses Etwas ist.

Ich muß hier einer sehr wichtigen Theorie der Strahlung Erwähnung tun, welche wir Herrn Planck[1]) verdanken. Dieser Gelehrte hat in der Tat für die Energieverteilung im Spektrum eines schwarzen Körpers eine Formel gefunden, welche mit den Beobachtungen in befriedigender Übereinstimmung steht. Diese Theorie tritt indessen zu sehr aus dem Rahmen meines Vortrages heraus, als daß ich länger bei ihr verweilen könnte.

Die kinetische Theorie hat erst den ersten Schritt zur Lösung unseres Problems getan. Ich habe[2]), — gestützt auf die grundlegenden Ideen der Elektronentheorie und auf diejenigen Prinzipien, von denen wir bereits Gebrauch gemacht haben, als von der Thermoelektrizität die Rede war, — das Emissionsvermögen und das Absorptionsvermögen einer dünnen Metallplatte berechnet; dabei habe ich die Voraussetzung gemacht, daß die Richtung der Strahlen senkrecht zur Ebene der Platte sein solle; ich habe indessen diese Rechnung nur für sehr große Wellenlängen ausführen können. Ich habe gefunden für das Emissionsvermögen:

$$E = \frac{4\pi c^2}{3\lambda^4} N \varepsilon^2 u\, l\, \Delta.$$

und für das Absorptionsvermögen:

$$A = \frac{\pi c}{\alpha T} N \varepsilon^2 u\, l\, \Delta.$$

In diesen Formeln ist ε die Ladung eines Elektrons in elektromagnetischen Einheiten, N die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit, l die mittlere Länge des Weges, welchen sie zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen mit den Atomen des Metalls zurücklegen, u die mittlere Geschwindigkeit ihrer Wärmebewegung, c die Geschwindigkeit des Lichtes im Äther und Δ die Dicke der Platte. Wie in unseren bisherigen Formeln bezeichnen wir mit λ die Wellenlänge, mit T die absolute Temperatur und mit α die universelle Konstante, welcher wir bereits begegnet sind.

Dividieren wir nun die erste Gleichung durch die zweite, so fallen

1) Planck, Über irreversible Strahlungsvorgänge; Ann. d. Phys. (4) 1, 69, 1900. — Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum; Ann. d. Phys. (4) 4, 553, 1901. — Über die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität; Ann. d. Phys. (4) 4, 564, 1901.

2) Lorentz, On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wave-lengths; Proc. Acad. of Sc. Amsterdam, 666, 1902—1903.

die Größen N, l und Δ, welche sich von einer Metallplatte zur andern ändern, fort, und wir erhalten für das Verhältnis E/A, welches gleich dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers sein muß, den Wert:

$$E_n = \frac{E}{A} = \frac{4}{3} \frac{c\alpha T}{\lambda^4}.$$

Dieser Wert ist unabhängig von den besonderen Eigenschaften eines Körpers, wie das Kirchhoffsche Gesetz dies fordert. Zugleich haben wir die Form der Funktion E_n gefunden; man darf jedoch nicht vergessen, daß nur für den äußersten Teil des rechten Endes die Kurve in dieser Weise bestimmt werden kann.

Es ist ein glückliches Zusammentreffen, daß das Resultat mit der Formel von Planck sowie auch, was besondere Beachtung verdient, mit dem Wienschen Gesetz übereinstimmt. Ersetzen wir T durch T' und multiplizieren wir gleichzeitig λ mit T/T', so wird E_n mit T'^5/T^5 multipliziert.

Einen weiteren Beweis dafür, daß wir uns mit dieser Theorie und mit derjenigen von Planck auf richtiger Fährte befinden, liefert uns der Wert für α, welcher sich hieraus durch Vergleichung mit den Messungen der Emission der schwarzen Körper gewinnen läßt, oder vielmehr die Folgerungen, welche sich aus diesem Werte ziehen lassen. Ist der Koeffizient α bestimmt, so kennt man ihrem absoluten Werte nach die kinetische Energie, welche ein Gasmolekül im Durchschnitt bei einer gegebenen Temperatur besitzt. Dann kann man, da ja die Gesamtenergie der Moleküle eines Gases aus dem Druck abgeleitet werden kann, Schritt für Schritt die Anzahl der Moleküle und die Masse eines jeden derselben, darauf die Masse eines Wasserstoffatoms und der anderen Atome, und endlich, durch Kombination der Resultate mit dem elektrochemischen Äquivalent des Wasserstoffs, die Ladung eines Ions dieses Körpers in absoluten Einheiten berechnen. Nach den modernen Anschauungen ist der Wert dieser Ladung zugleich der Ladung eines Elektrons.

Ich will hier nicht alle Ergebnisse dieser Rechnungen anführen, welche Herr Planck ausgeführt hat. Es dürfte genügen, wenn ich hier erwähne, daß man für die Masse eines Wasserstoffatoms

$$1.3 \times 10^{-24} \text{ Gramm}$$

und für die Ladung eines Ions dieses Körpers

$$1.3 \times 10^{-20} \text{ elektromagnetische Einheiten}$$

findet.

Man kann das erste Resultat mit der Zahl vergleichen, welche im Jahre 1873 van der Waals angegeben hat, und welche 10^{-24} beträgt,

und das zweite Resultat mit dem Werte, der sich aus den Untersuchungen von J. J. Thomson über die Ladung eines Gasions ergibt. Bei seinen letzten Messungen vom Jahre 1903 fand Thomson für diese Ladung $3,4 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, also $1,1 \times 10^{-20}$ elektromagnetische Einheiten. Sie werden ohne Zweifel finden, daß die Übereinstimmung eine vollauf befriedigende ist.

Leider findet auf diese Theorie der Strahlung das Sprichwort „Aller Anfang ist schwer“ keine Anwendung. Die Arbeit, welche noch übrig bleibt, ist weit schwieriger. Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die Energie der Moleküle, welche in unseren Formeln durch die universelle Konstante α ausgedrückt wird, daß diese Energie einen der beiden Parameter unserer Kurve bestimmt; es ist mir indessen nicht möglich gewesen, ausfindig zu machen, wodurch der zweite Parameter, der Wert der Wellenlänge λ_m, bestimmt wird. Wahrscheinlich wird dieser Wert von den Eigenschaften der Elektronen abhängen, und in letzter Instanz werden es diese Eigenschaften sein, die der Einheit zugrunde liegen, welche die verschiedensten Körper in diesen Strahlungsfragen zeigen. Ich muß jedoch gestehen, daß wir hierüber fast nichts wissen. Es ist mir im gegenwärtigen Augenblick nicht möglich, eine bestimmte Erklärung dafür zu geben, weshalb bei der Erwärmung eines Körpers die Strahlung nach der Seite der kurzen Wellenlängen hin verschoben wird, oder, um mich einfacher auszudrücken, warum die Körper bei einer bestimmten Temperatur leuchtend werden.

Ich will schließen mit einer theoretischen Deduktion[1]), welche mir einiges Interesse zu bieten scheint. In den Fällen, und deren gibt es eine große Menge, wo es nicht möglich ist, ganz auf den Grund des Mechanismus der Phänomene zu gelangen, kann man oft, um wenigstens etwas zu erreichen, mit Vorteil einen Kunstgriff anwenden, welcher darin besteht, daß man zwei „ähnliche“ Systeme miteinander vergleicht. Damit meine ich, daß die Werte der geometrischen oder physikalischen Größen in dem ersten System sich von den entsprechenden Werten im zweiten nur durch einen Faktor unterscheiden, welcher für die Größen derselben Art, beispielsweise für alle Längen, für alle Geschwindigkeiten, für alle Massen usf. derselbe ist, sich aber von einer Art zur andern ändern kann.

Bedient man sich dieser Methode, so kann man folgenden Satz beweisen: wenn ein ponderabler Körper M von der Temperatur T,

1) Lorentz, The theory of radiation and the second law of thermodynamics; Proc. Acad. of Sc. Amsterdam, 436, 1900—1901.

welcher auf allen Seiten von vollkommen spiegelnden Wänden umgeben ist, in dem Äther im Innern zwischen diesen Wänden eine Strahlung erzeugt, für welche die Energiedichte einen gewissen Wert A hat, so kann man sich immer einen zweiten Körper M' vorstellen, dessen Moleküle im Mittel dieselbe lebendige Kraft haben, und welcher nichtsdestoweniger im Äther eine Energiedichte hervorbringt, die nur den achten Teil der Dichte A beträgt. Zu diesem Zwecke genügt es, alle linearen Dimensionen zu verdoppeln, die Durchmesser der Moleküle, der Atome und der Elektronen, sowie auch ihre gegenseitigen Abstände voneinander, dabei aber an den Massen nichts zu ändern, hingegen gleichzeitig die elektrischen Ladungen im Verhältnis von 1 zu $\sqrt{2}$ zu erhöhen.

Kümmert man sich nicht um die Elektronen und um die von diesen ausgesandten Strahlen, d. h., geht man nicht aus dem Rahmen der gewöhnlichen Molekulartheorien heraus, so liegt keinerlei Grund zu der Annahme vor, daß der zweite Körper M' nicht existieren könnte. In der Theorie aber, um die es sich tatsächlich handelt, ist das nicht mehr der Fall; es ist unmöglich, daß die beiden Körper M und M' zu gleicher Zeit eine reale Existenz haben.

Diese beiden Körper würden in Wirklichkeit dieselbe Temperatur haben, da ja die mittlere Energie ihrer Moleküle die gleiche ist. Es würde also ein Widerspruch auftreten zwischen dem so fest begründeten Kirchhoffschen Gesetz und der Tatsache, daß die Energiedichte im Äther in den beiden Fällen verschieden wäre. Wahrscheinlich muß der Grund dafür, daß M und M' nicht beide existieren können in der Identität der Elektronen gesucht werden, welche in der gesamten ponderablen Materie vorkommen, die sich in der Natur findet; unter Vernichtung dieser Identität haben wir einen fingierten Körper konstruiert, welcher sich in der Natur nicht findet und welcher niemals wird realisiert werden können.

Die Schlußfolgerung, welche wir aus der Betrachtung ähnlicher Systeme gezogen haben, gibt mir Veranlassung zu einer Schlußbemerkung über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Bei der Untersuchung der gewöhnlichen Molekulartheorien haben wir den Eindruck, daß dieses Gesetz auf alle Systeme ohne jegliche Ausnahme anwendbar sei. Wir haben alsdann bei unserer Diskussion der thermoelektrischen Erscheinungen gefunden, daß es sogar in einem Falle angewendet werden kann, wo man keineswegs zu dieser Erwartung berechtigt gewesen war. Jetzt haben uns im Gegensatz dazu die Strahlungsphänomene gezeigt, daß das Carnot-Clausiussche Prinzip nicht für alle erdenklichen Systeme

gültig sein kann; es würde sich nicht aufrecht erhalten lassen, wenn die beiden Systeme, welche wir mit M und M' bezeichnet haben, gleichzeitig bestehen könnten.

Kurzum, Sie sehen, daß eine einigermaßen aufmerksame Prüfung der Theorien Fragen erweckt, welche für uns große Bedeutung haben, sofern wir den eigentlichen Grund der Gesetze, welche wir anwenden, und die Grenzen ihrer Anwendbarkeiten kennen lernen wollen. Hoffentlich läßt der Mathematiker, der diese Fragen beantworten wird, nicht zu lange auf sich warten!

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 11. Dezember 1905.)

Zur Charakteristik der α- und γ-Strahlen.[1])

Von **Otto Wigger.**

Inhaltsangabe: I. Absorption und Ladung der Strahlung von Radiotellur und Radioblei (Polonium). § 1. Einleitung, Stand des Problems; § 2. Absorption der α-Strahlen in Luft; § 3. Zerstreuung im Vakuum. Beobachtungen a) mit dem Elektroskop, b) mit dem Elektrometer, c) im Magnetfeld; § 4. Magnetische Ablenkung der α-Strahlen. — II. Absorption der γ-Strahlen des Radiums. § 1. Literatur; § 2. Methode, Apparat und Versuchsanordnung; § 3. Der Absorptionskoeffizient als Funktion der Schichtdicke; § 4. Einfluß der Sekundärstrahlen; § 5. Der Absorptionskoeffizient als Funktion der Dichte.

I. Absorption und Ladung der Strahlung von Radiotellur und Radioblei (Polonium).

§ 1. Einleitung, Stand des Problems.

Die α-Strahlen sind wesentlich dadurch charakterisiert, daß sie unter allen Strahlen das geringste Durchdringungsvermögen besitzen. Die Untersuchungen der Frau Curie[2]) über die Absorption der Strahlen des Poloniums, welches nach Angabe der Entdecker und anderer Forscher nur α-Strahlen aussendet und sich infolgedessen zur Untersuchung dieser Strahlenart besonders eignet, haben ergeben, daß die α-Strahlen

1) Gekürzte Göttinger Dissertation des Verfassers.

2) S. Curie, Compt. rend. **130**, 76, 1900.

in sehr dünnen Metallschichten und auch schon in einer Luftschicht von wenigen Zentimetern völlig absorbiert werden. Frau Curie untersuchte die Stärke eines Ionisationsstromes zwischen zwei Platten, zwischen denen eine Luftschicht unter dem Einfluß der Poloniumstrahlen ionisiert wurde, in seiner Abhängigkeit von der Entfernung des Poloniums. Bei größerer Entfernung wurde ein Einfluß der Strahlung nicht beobachtet; sie wurde bereits absorbiert, bevor sie in den Ionisationsraum gelangte. Bei etwa 4 cm Entfernung begann der Einfluß der Strahlen sich bemerkbar zu machen und stieg sehr schnell an, so daß einer kleinen Veränderung der Entfernung des Präparates eine große Veränderung der Stromstärke entsprach. Bei geringer Entfernung des Poloniums ergab sich eine geringere und regelmäßigere Veränderung der Stromstärke. Dienten feste Substanzen zur Untersuchung der Absorptionsverhältnisse, so wirkte eine zweite Schicht der Substanz stärker absorbierend als eine erste. Der Absorptionskoeffizient steigt bei den α-Strahlen demnach mit der Dicke der durchstrahlten Schicht.

Ionisations- oder Absorptionskurven für die α-Strahlen des Radiums wurden von Bragg[1]) und Kleemann[2]) bestimmt. Da aber das Radium in der Reihe seiner Verwandlungsprodukte verschiedene Glieder hat, die α-Strahlen aussenden, so traten in jenen Beobachtungen die Wirkungen dieser verschiedenen α-Strahlen gemeinsam auf; die Ergebnisse weichen infolgedessen ab von den Beobachtungen am Polonium, welches nur eine Art von α-Strahlen aussendet. Aber auch in diesen Kurven zeigt sich die eng begrenzte Ausbreitung der α-Strahlen im Raume und das Wachsen des Absorptionskoeffizienten mit zunehmender Schichtdicke.

Sekundäre Wirkungen der α-Strahlen fand Frau Curie[3]) beim Polonium. Die Absorption der Strahlung in zwei Schichten verschiedener Metalle ergab sich als eine verschieden große, wenn die Reihenfolge der beiden Metalle verändert wurde. Über die Primärstrahlung lagerte sich scheinbar noch eine zweite Strahlung, die in verschiedenen Metallen verschieden stark erregt wurde und die Absorption der α-Strahlung je nach der Reihenfolge der Metalle veränderte. — Ähnliche Wirkungen sekundärer Art beobachtete Becquerel[4]) auf photographischem Wege.

1) W. H. Bragg, Phil. Mag. 8, 719, 1904.
2) W. H. Bragg und R. Kleemann, Phil. Mag. 8, 726, 1904.
3) S. Curie, Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Paris 1903, p. 85.
4) H. Becquerel, Compt. rend. 136, 977, 1903.

Dieser erhielt auf einer ganz mit einer dünnen Glimmerschicht belegten photographischen Platte in einer Entfernung vom Polonium, in der die α-Strahlen eine Wirkung nicht mehr hervorbringen konnten, noch intensive Eindrücke, wenn irgendwelche Metalle auf die Platte gelegt wurden. Die Intensität der Eindrücke war wiederum abhängig von der Art der Metalle und wuchs mit wachsender Dichte derselben. Nach Becquerels Meinung wurden diese Eindrücke durch Sekundärstrahlen erzeugt, die ihrerseits eine Folge sehr durchdringender, bisher bei dem Polonium noch nicht beobachteter γ-Strahlen sein sollen.

Zur Untersuchung der Ladung von α-Strahlen sind von verschiedenen Forschern magnetische und elektrische Ablenkungsversuche angestellt worden. Rutherford[1]) benutzte zu solchen Versuchen die Ionisationsmethode. Durch eine Reihe von engen, niedrigen Spalten drangen die Strahlen des Radiums in den Ionisationsraum ein, in dem sich ein Elektroskop befand. Da die β- und γ-Strahlen im Vergleich mit den α-Strahlen ein außerordentlich geringes Ionisationsvermögen besitzen, so war ihr Einfluß gering und konnte deshalb bei der gewählten Versuchsanordnung unberücksichtigt bleiben. Die Emanation wurde mittels eines Wasserstoffstromes, der in einer der Richtung der α-Strahlen entgegengesetzten Richtung durch die Spalte getrieben wurde, vom Ionisationsraum ferngehalten, so daß alle beobachteten Wirkungen dem Einfluß der α-Strahlen zuzuschreiben waren. Bei Erregung eines gleichförmigen, magnetischen oder elektrischen Feldes zeigte sich eine Verringerung der Ionisation: die α-Strahlen wurden abgelenkt und drangen nicht mehr in den Ionisationsraum ein. Die Berechnung der Größe der Ablenkung ergab einen Krümmungsradius der α-Strahlen, der im Vergleich mit dem der β-Strahlen außerordentlich groß war: der Sinn der Ablenkung war dem der β-Strahlen entgegengesetzt, so daß die α-Strahlen des Radiums als positiv geladene Teilchen erscheinen. — Qualitativ gleiche Resultate ergaben die Ablenkungsversuche von Becquerel und Des Coudres mittels photographischer Methode. In den Versuchen von Becquerel[2]) befand sich die Radiumsubstanz in feiner Verteilung in einer schmalen Rinne eines Bleiklotzes, über der ein Spalt angebracht war, durch den die Strahlen auf die photographische Platte gelangten. Diese war geneigt zur Horizontalebene und berührte mit einer Kante, deren Richtung senkrecht zur Richtung des Spaltes verlief, das eine Ende desselben. Die Strahlen entwarfen auf der

1) E. Rutherford, Physik. Zeitschr. **4**, 235, 1903.
2) H. Becquerel, Compt. rend. **136**, 199, 431, 1903.

Platte ein geradliniges, scharfes Spaltbild; bei Einschaltung des Feldes und Änderung des Sinnes des Magnetfeldes nach der halben Expositionszeit zeigte die photographische Platte zwei abgelenkte Bilder zur Seite des ersten Bildes, die sich theoretisch als elliptische, in Wirklichkeit aber als geradlinige Eindrücke ergaben. Die Bilder berührten sich im Berührungspunkte der photographischen Platte mit der den Spalt tragenden Platte und entfernten sich um so mehr von einander, je größer die Entfernung zwischen den beiden Platten wurde. — Des Coudres[1]) stellte die photographischen Untersuchungen über die Ablenkung der α-Strahlen des Radiums im Vakuum an; es war auf diese Weise möglich, die α-Strahlen über eine größere Entfernung hin zu führen und daher auch eine größere Ablenkung zu erzielen. Des Coudres erhielt scharfe Ablenkungsbilder, sowohl im magnetischen wie im elektrischen Felde; das Bild des Spaltes erfuhr bei der Ablenkung keine Verbreiterung oder sonstige Veränderung; die α-Strahlen des Radiums erscheinen nach dieser Beobachtung als durchaus homogen; die magnetische Ablenkung erfolgte im positiven Sinne, und die Resultate waren von gleicher Größenordnung, wie sie von Rutherford und Becquerel gefunden wurden. Für die Geschwindigkeit v der α-Strahlen, für die Größe ε/μ, das Verhältnis der Ladung zur Masse der Teilchen, und für das Produkt aus der Feldstärke H und dem Krümmungsradius R ergaben sich folgende Werte:

Tabelle I.

Beobachter	v	ε/μ	$H.R$
Rutherford	$2{,}5.10^9$	6.10^3	$3{,}9.10^5$
Becquerel	—	—	$2{,}5 \quad 3{,}2.10^5$
Des Coudres	$1{,}65.10^9$	$6{,}4.10^3$	$2{,}56.10^5$

Mit der gleichen Versuchsanordnung, wie beim Radium, beobachtete Becquerel[2]) auch die Ablenkung der Strahlen des Poloniums. Bei der schwachen Aktivität des Präparates mußte die Expositionszeit auf zwanzig Stunden vergrößert werden, die auf 5 Tage zu je 4 Stunden verteilt wurde, um eine zu starke Erwärmung des Elektromagneten zu vermeiden. Auch bei den Poloniumstrahlen erhielt Becquerel eine Ablenkung. Bei Anwendung der gleichen Feldstärke überdeckten sich die Bilder, die das eine Mal durch die Radiumstrahlen, das andere Mal durch die Poloniumstrahlen entstanden, völlig. —

1) Des Coudres, Physik. Zeitschr. **4**, 483, 1903.

2) H. Becquerel, Compt. rend. **136**, 199, 431, 1903.

Die Frage nach der Natur der α-Strahlen schien nach diesen Versuchen erledigt; nach ihnen war anzunehmen, daß die α-Strahlen aus positiv geladenen Teilchen bestehen, die von der radioaktiven Substanz fortgeschleudert werden. Ihre Masse ist groß im Vergleich mit der Masse der β-Strahlen, und dieser großen Masse ist das geringe Durchdringungsvermögen zuzuschreiben.

Neuere Versuche, die eine direkte Bestimmung der positiven Ladung der α-Strahlen bezweckten, haben jedoch die Frage nach der Natur derselben aufs neue in die Diskussion gezogen. Strutt[1]) gelang es nicht, irgendwelche Ladung der stark absorbierbaren α-Strahlen nachzuweisen. In seiner Versuchsanordnung hing ein Stab, an dem Radiotellur (Polonium) niedergeschlagen war, wohl isoliert in einem Vakuumgefäß. Der Stab stand in Verbindung mit einem Elektroskop und konnte durch eine zweckmäßige, im Innern des Vakuumgefäßes angebrachte Vorrichtung geladen werden. Es wurde die Entladungsgeschwindigkeit bei wechselnden Druckverhältnissen beobachtet, und es ergab sich, daß diese zunächst proportional mit dem Druck abnahm. Bei einem Druck von 2 mm jedoch sank die Entladungsgeschwindigkeit weit weniger, als es nach der Proportionalität mit dem Gasdruck zu erwarten war. Sie näherte sich mit abnehmendem Drucke einer bestimmten unteren Grenze, die auch bei größter Verdünnung nicht überschritten wurde. In der Entladungsgeschwindigkeit trat kein Unterschied auf, wenn der Stab mit positiver oder mit negativer Elektrizität geladen war, wie zu erwarten wäre, wenn die Strahlen selbst eine Ladung mit sich führen würden. Die Existenz einer solchen Ladung schien mit jener Beobachtung nicht vereinbar.

Das gleiche Resultat hatten Versuche von Thomson[2]), die eine positive Ladung von Konduktoren, die von Poloniumstrahlen getroffen wurden, aufzufinden bezweckten. Indessen gaben diese Versuche ein neues, wichtiges Resultat. Eine Scheibe, auf der sich eine geringe Menge metallischen Poloniums befand, wurde in einer Vakuumröhre in die Nähe eines Elektroskopes gebracht; beobachtet wurde die Entladung des Elektroskopes unter dem Einfluß der Poloniumstrahlen. Thomson fand, daß am Elektroskop die Entladung positiver Elektrizität mit bedeutend größerer Geschwindigkeit vor sich ging, als die Entladung negativer Elektrizität. Wurde ein Magnetfeld in den Weg der Strahlen gebracht, so verschwand dieser Unterschied der Entladungszeiten ver-

1) R. J. Strutt, Phil. Mag. 8, 157, 1904.
2) J. J. Thomson, Proceed. Cambr. Soc. 13, 49, 1904.

schiedener Elektrizitäten. Aus diesen Resultaten Thomsons ist zu folgern: vom Polonium gehen auch negativ geladene Teilchen aus; diese verdecken die Wirkung der positiven Strahlen, die nach Angabe früherer Forscher allein das Polonium verlassen, und erklären die Unmöglichkeit, die direkte Aufladung an Konduktoren, die unter dem Einfluß der Poloniumstrahlen stehen, nachzuweisen.

Vor diesen Beobachtungen von Thomson hatte bereits Rutherford[1]) versucht, den Nachweis der positiven Ladung der α-Strahlen durch direkte Ladung von Konduktoren zu erbringen. Rutherford brachte auf einer Aluminiumplatte eine kleine Menge einer Radiumbromidlösung zur Verdampfung. Die Platte stand im Vakuum in einer Entfernung von 3 cm einer Metallplatte gegenüber, deren Verhalten unter dem Einfluß der von der Radiumsubstanz ausgehenden Strahlung beobachtet wurde; nur α-Strahlen verließen die Substanz, da die Emanation und die β- und γ-Strahlen infolge des erwähnten Verdampfungsprozesses nicht vorhanden waren. Eine positive Aufladung wurde nicht beobachtet. Rutherford äußerte die Ansicht, daß das Ausbleiben der Ladung dem gleichzeitigen Vorhandensein negativer Strahlen zuzuschreiben ist, die als Sekundärstrahlen infolge des Auftreffens der α-Strahlen auf die materiellen Teilchen zustande kommen, wie solche Sekundärstrahlen schon früher von Frau Curie und Becquerel beobachtet wurden. Nach den erwähnten Versuchen von Thomson nahm auch Rutherford diese Versuche wieder auf, und jetzt gelang es ihm, durch Ablenkung jener negativen Strahlen durch ein Magnetfeld eine positive Ladung an der von den Strahlen getroffenen Platte zu erhalten. Nach Rutherfords Meinung ist in den Versuchen von Thomson der Nachweis einer direkten positiven Ladung nicht gelungen wegen der geringen Intensität des benutzten Poloniumpräparates. Rutherford selbst stellte mit Polonium die gleichen Versuche an, erhielt auch dieselben Resultate, wie bei den Versuchen mit dem Radium, nur in weit geringerer Intensität infolge der geringen Aktivität des benutzten Poloniums.

In einer späteren Mitteilung gibt auch Thomson[2]) bekannt, daß ihm der Nachweis einer positiven Ladung der α-Strahlen gelungen sei. Eine genaue Darstellung der Versuchsanordnung und eine Angabe der Größe der Ladung ist jedoch in dieser Mitteilung noch nicht enthalten.

Rutherford und Thomson sind der Ansicht, daß nach diesen

1) E. Rutherford, Nature **71**, 413, 1905.
2) J. J. Thomson, Nature **71**, 438, 1905.

positiven Ergebnissen der Ladungsversuche und nach den früheren Ablenkungsbeobachtungen nicht mehr daran zu zweifeln ist, daß die α-Strahlen eine positive Ladung mit sich führen, und sehen das frühere Mißlingen der Ladungsversuche in jenen neu gefundenen, langsam sich bewegenden Elektronen begründet, die von der radioaktiven Substanz ausgehen und die Wirkung der positiven Teilchen verschleiern und aufheben.

Diesen Anschauungen gegenüber hält Soddy [1]) die Frage nach der Ladung der α-Strahlen noch nicht für erledigt. Nach seiner Ansicht sind die α-Strahlen ursprünglich ungeladen, verlassen ohne Ladung die radioaktive Substanz und erhalten erst infolge des Zusammentreffens mit materiellen Teilchen die positive Ladung, die Rutherford und Thomson nachgewiesen haben. Das neutrale α-Teilchen trifft, wie Soddy ausführt, auf seinem Wege ein materielles Atom und spaltet von diesem ein negatives Elektron ab, so daß das Atom positiv zurückbleibt. Ebenso ist es aber auch möglich, daß von den neutralen α-Teilchen selbst beim Zusammenstoß ein Elektron abgespalten wird, und daß der Rest mit jener positiven Ladung fortgeht, die von den Forschern beobachtet worden ist. — —

Zur Aufklärung der Eigenschaften der wenig durchdringenden Strahlen wurden auch die nachfolgenden Untersuchungen angestellt. Da nach der Angabe früherer Forscher Radiotellur und Radioblei (Polonium) nur allein α-Strahlen aussenden, während vom Radium entsprechend den Umwandlungen, die es erfährt, mehrere Arten von α-Strahlen, daneben aber auch noch β- und γ-Strahlen ausgehen, wurden jene genannten radioaktiven Substanzen als Strahlungsquelle benutzt. Es ist zu erwähnen, daß die Versuche schon vor längerer Zeit abgeschlossen wurden, besonders daß die Versuche von Thomson und Rutherford erst nach Vollendung der vorliegenden Untersuchungen zur Veröffentlichung und zur Kenntnisnahme des Verfassers gelangten.

Die Beobachtungen der Arbeit erstreckten sich zunächst auf eine genaue Untersuchung der Absorptionsverhältnisse der stark absorbierbaren Strahlen. Es wurde ferner untersucht, ob das Polonium oder sein metallischer Träger infolge des radioaktiven Prozesses eine elektrische Ladung annimmt. Die Resultate dieser Ladungsversuche bestätigen in der Hauptsache die Beobachtungen von Thomson; sie wurden indessen mit Hilfe einer andern Versuchsanordnung gefunden und bringen auch neues Material zur Beurteilung der Natur und der Ladung der α-

1) Fr. Soddy, Nature 71, 438, 1905.

Strahlen. Endlich wurde untersucht, ob auf photographischem Wege eine magnetische Ablenkung der α-Strahlen des Poloniums nachweisbar ist. Wie gleich hier vorausgenommen sei, gaben diese Versuche, abweichend von der Angabe Becquerels, ein negatives Resultat.

Benutzt wurden zu den Versuchen ein zylindrischer Kupferstab von 4 cm Länge und 4 mm Durchmesser, auf dem nach Angabe von Professor Marckwald Radiotellur niedergeschlagen war. Einige Beobachtungen wurden an einem zweiten, älteren und schwächeren Präparat wiederholt, einem 8 cm langen und 1 cm breiten Silberblech, welches nach der Methode von Hofmann mit einem Überzug von Radioblei bedeckt war.

§ 2. Absorption der α-Strahlen in Luft.

Die Absorptionsverhältnisse der verschiedenen Strahlungsarten können Aufschluß über die Natur derselben geben. Im Falle eines Bündels homogener Lichtstrahlen sind die Verhältnisse der Absorption in irgend einem Medium unabhängig von der Dicke der durchstrahlten Schicht; der Absorptionskoeffizient ist eine Konstante. Wenn verschiedene Wellenlängen inhomogenen Lichtes in einem Körper verschieden stark absorbiert werden, so wird bei zunehmender Schichtdicke der totale Absorptionskoeffizient abnehmen, indem aus dem Bündel die stark absorbierbaren Wellenlängen bei zunehmender Dicke durch Absorption verschwinden und die weniger absorbierbaren Wellenlängen zurückbleiben. Strahlen materieller kleinster Teilchen erfahren bei ihren Zusammenstößen mit andern einen Verlust an kinetischer Energie d. i. Geschwindigkeit. Ein homogenes Strahlenbündel wird infolge des Geschwindigkeitsverlustes einiger seiner Teilchen inhomogen werden. Neben Teilchen, die sich noch mit der Anfangsgeschwindigkeit fortbewegen, werden immer mehr Teilchen mit geringerer Geschwindigkeit vorhanden sein. Je geringer aber die Geschwindigkeit ist, um so größer ist die Absorption. Bei Strahlen materieller Teilchen wächst also der Absorptionskoeffizient mit der Schichtdicke.

Um zu prüfen, ob die α-Strahlen von der Art gewöhnlicher Lichtstrahlen, oder ob sie Strahlen materieller, sei es geladener, sei es ungeladener Teilchen sind, ist die folgende quantitative Untersuchung über die Absorption der α-Strahlen angestellt.

Benutzt wurde zu diesen Untersuchungen die elektrische oder Ionisations-Methode. In ihr handelt es sich um die Bestimmung eines Ionisationsstromes, der in einem Raume konstanter Größe zwischen zwei auf verschieden hohe Potentiale geladenen Konduktoren unter der

Einwirkung der Strahlen zustande kommt, und um die Bestimmung der Veränderung dieses Ionisationsstromes bei veränderter Entfernung der strahlenden Substanz vom Ionisationsraum. Die Luft zwischen den beiden Konduktoren gewinnt unter dem Einfluß der Strahlung eine gewisse Leitfähigkeit, die zu einem beschleunigten Ausgleich der Potentiale Anlaß gibt. Ist der eine Konduktor beständig zur Erde abgeleitet, besitzt also das Potential Null, und wird dem andern Konduktor eine bestimmte Ladung erteilt, so ist gemäß der Gleichung

$$i = c\,\frac{dV}{dt},$$

in der c die Kapazität des Systems bedeutet, die Stromstärke i zwischen den Konduktoren proportional der Entladungsgeschwindigkeit $\frac{dV}{dt}$ des Konduktors. Bei konstanter Kapazität des Systems kann die Geschwindigkeit des Potentialabfalles zur Messung der Stromstärke benutzt werden. Wird stets die gleiche Potentialdifferenz beobachtet, so ist dV konstant, und die beobachteten Entladungszeiten sind umgekehrt proportional den Stromstärken

$$i_1 : i_2 = dt_2 : dt_1.$$

Zur Beobachtung des Potentialabfalles wurde ein Exnersches Aluminiumblatt-Elektroskop mit guter Bernsteinisolation benutzt; zur Ablesung diente eine am Elektroskop selbst befindliche Skala. Um obige Gleichung mit genügender Sicherheit anwenden zu können, wurde eine hohe Spannung an den Zerstreuungskörper gelegt; es wurden stets die gleiche Anfangsspannung und nur eine geringe, stets gleiche Spannungsabnahme zur Berechnung verwandt. Unter diesen Bedingungen kommt ein Sättigungsstrom zur Beobachtung; es sind die beobachteten Entladungszeiten dann direkt miteinander vergleichbar und den Stromstärken umgekehrt proportional.

Der benutzte Apparat setzte sich folgendermaßen zusammen: Auf dem Kopf des Elektroskops wurde als Ladungskörper ein kleines Tischchen T (Figur 1) von 8,5 cm Länge und 3,5 cm Breite aus 0,18 cm starkem Messingblech befestigt. Über dieses Tischchen wurde ein Kasten M aus 0,5 mm starkem Messingblech geschoben, der eine Höhe von 10 cm, eine Länge von 10 cm und eine Breite von 4,5 cm besaß. Der Kasten wurde so über dem Tischchen befestigt, daß die obere Kante des letzteren nur 1,2 cm in den Kasten hineinragte. In einer Höhe von 1,7 cm war im Kasteninnern ein engmaschiges Drahtnetz N ausgespannt. Zwischen diesem und der Tischoberfläche befand sich also eine Luft-

schicht von 5 mm Höhe, die als Ionisationsraum bei den Messungen in Betracht kam. In der Mitte einer der langen Seitenwände des Kastens befand sich, von oben nach unten gehend, ein 3 mm breiter Schlitz, der zur Einführung und zur Auf- und Abwärtsbewegung des radioaktiven Präparates R im Kasten Raum ließ. Letzterer war oben mit einem Deckel verschließbar; das Innere des Kastens wurde dadurch vor störendem Einflusse von außen geschützt. Das radioaktive Präparat befand sich im Innern über dem Drahtnetz symmetrisch zu den Wandungen des Kastens. Die von ihm ausgehenden Strahlen ionisieren die Luft; je nach der Entfernung des Präparates vom Drahtnetz wird ein

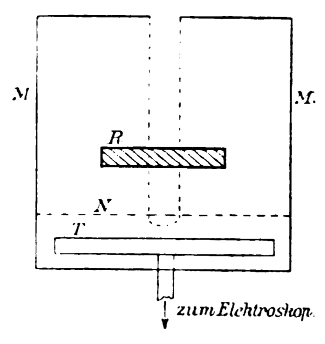


Fig. 1.

größerer oder geringerer Teil der Strahlung durch das Netz hindurchdringen, die Luft zwischen Netz und Tisch ionisieren, ihr eine gewisse Leitfähigkeit erteilen und dadurch die Entladung des auf ein bestimmtes Potential gebrachten Tisches beschleunigen. Bei dieser Anordnung ist vorausgesetzt, daß nicht Ionen vom oberen Raum des Kastens durch das Drahtnetz hinabdiffundieren und dadurch verändernd auf den Strom im unteren Luftraum einwirken. Wie aus späteren Veränderungen der Anordnung bewiesen wird, ist diese Annahme berechtigt; eine Diffusion findet gar nicht oder nur in einem geringen, zu vernachlässigenden Maße statt.

Um die Abhängigkeit der Stromstärke und die des Absorptionskoeffizienten von der Höhe der durchstrahlten Luftschicht (d. i. Entfernung des Präparates vom Drahtnetz) graphisch darzustellen, wurde die Gleichung für Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$:

$$i = i_0\, e^{-\varkappa h},$$

in der i_0 die anfängliche Stromstärke bei der Höhe der Luftschicht $h = o$, i die Stromstärke bei der Höhe h bedeutet, umgeformt. Loga-

rithmiert man die Gleichung und differentiert dann nach h, so folgt, indem die Größe lg i_0 als Konstante betrachtet wird:

$$\lg i = \lg i_0 + (-\varkappa h),$$

$$\frac{d \lg i}{d h} = -\left(\varkappa + h \frac{d\varkappa}{dh}\right).$$

Für die Stromstärke i ist jedesmal der entsprechende reziproke Wert der Entladungszeit $= \frac{1}{t}$ einzusetzen. Zu beachten ist, daß auch ohne die Einwirkung der radioaktiven Strahlen eine Ionisation der Luft statthat und ein gewisser Spannungsverlust am geladenen Elektroskop beobachtet wird. Die dieser freiwilligen Ionisation der Luft entsprechende Stromstärke sei j, die dazu gehörige Entladungszeit T; der beobachtete Gesamtstrom sei mit J, die beobachtete Entladungszeit mit t bezeichnet; dann sind in der Formel an Stelle der Werte i und $\frac{1}{t}$ die Werte $J-j$ und $\frac{1}{t} - \frac{1}{T}$ zu setzen.

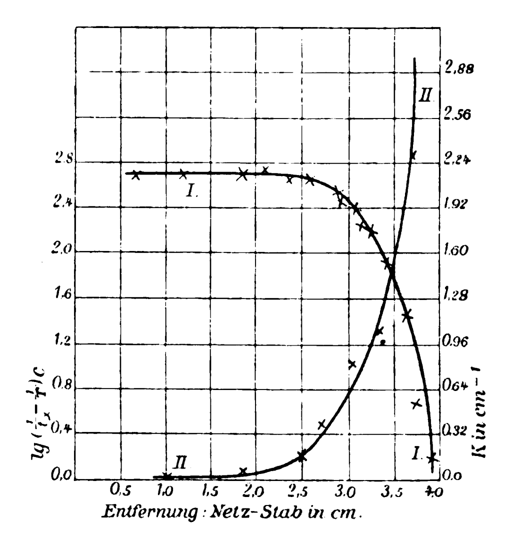
Es folgt:

$$\frac{d \log\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{T}\right)}{dh} = -\left(\varkappa + h \frac{d\varkappa}{dh}\right) = [K].$$

Die Größe K mag als der „scheinbare Absorptionskoeffizient" bezeichnet werden; sein absoluter Wert ist gegeben durch die Neigung der Tangente gegen die Abszissenachse in einem Koordinatensystem, in dem die Ordinaten durch die Logarithmen der reziproken Werte der Entladungszeiten und die Abszissen durch die Höhen h der durchstrahlten Luftschicht gegeben sind.

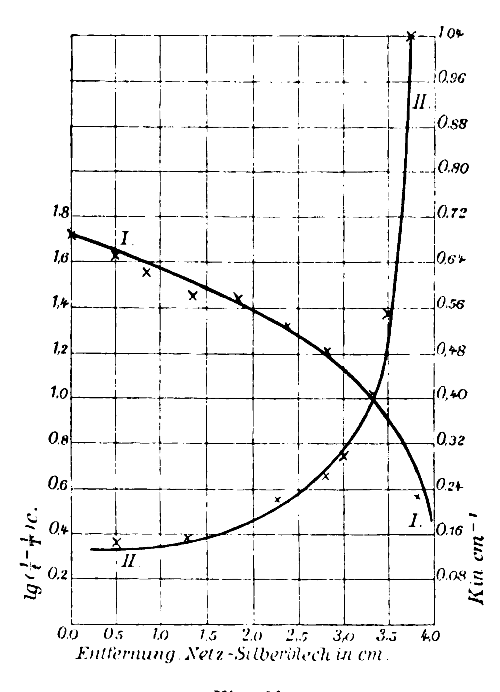
In den Figuren 2 (Figur 2a für den Radiotellurstab, Figur 2b für das Radioblei-Silberblech) ist (Kurven I) die Abhängigkeit der Stromstärke von der Höhe der absorbierenden Luftschicht veranschaulicht. Die Höhen der Luftschicht sind als Abszissen, die Logarithmen der reziproken Entladungszeiten als Ordinaten eingetragen. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Schichthöhe zeigen die Kurven II in den Figuren 2a und 2b: in ihnen sind die Werte der Absorptionskoeffizienten im absoluten Maße als Ordinaten eingetragen; als Abszissen gelten wieder die Höhen der durchstrahlten Luftschicht.

Um positive Werte der Logarithmen zu erhalten, wurde $\lg\left(\frac{1}{t_x} - \frac{1}{T}\right)$ noch mit einer Konstanten $C = 10^3$ multipliziert. Geo-



2,88
2.56
2.24
1.92
1.60
1.28
0.96
0.64
0.32
0.0
2.8
2.4
2.0
1.6
1.2
0.8
0,4
0,0
I.
II
0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0
Entfernung: Netz-Stab in cm.
K in cm⁻¹

Fig. 2a.



1.04
0.96
0.88
0.80
0.72
0.64
0.56
0,48
0,40
0.32
0.24
0.16
0.08
1.8
1,6
1,4
1,2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
I.
II.
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3,0 3.5 4.0
Entfernung Netz-Silberblech in cm.
K in cm⁻¹

Fig. 2b.

metrisch bedeutet diese Multiplikation nur eine Verschiebung der Stromstärkenkurve I.

Aus den Kurven und der Tabelle folgt, daß bei einer Luftschicht von ungefähr 4 cm alle Strahlen absorbiert sind. Der Absorptionskoeffizient wächst mit wachsender Höhe der durchstrahlten Schicht; aber auch diese Zunahme des Absorptionskoeffizienten ist keineswegs proportional der Schichthöhe, sondern wächst in einem viel stärkeren Verhältnisse. Für geringe Entfernungen der Strahlungsquelle vom Drahtnetz ist der Absorptionskoeffizient außerordentlich klein.

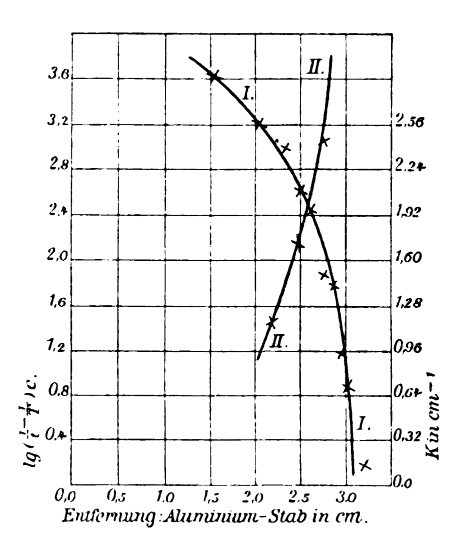


Fig. 3a.

Wie schon erwähnt wurde, ist es möglich, daß ein Teil der im oberen Raum des Kastens erzeugten Ionen durch das Drahtnetz in den Raum zwischen Netz und Tisch hinabdiffundiert, und daß durch diese Diffusion die Absorptionsresultate beinträchtigt werden. Um zu prüfen, ob eine solche Diffusion statthat, wurde statt des engmaschigen Drahtnetzes ein viereckiger, den Dimensionen des Kastens angepaßter, 4 mm breiter Rahmen aus dünnem Messingblech in den Kasten eingebracht und in der Höhe von 5 mm über dem Tischchen festgelötet. In den Rahmen waren 4 Drähte eingespannt, von denen einer parallel den langen Kanten des Kastens, die drei andern senkrecht zu ihm in gleicher Entfernung voneinander verliefen. Auf diese Drähte wurde Aluminium-

folie von 0,007 mm Dicke gelegt, welche ebenfalls die Dimensionen des Innenkastens hatte, den Rahmen also bedeckte und den oberen Raum vom unteren abschloß. Ein Hinabdiffundieren der Ionen war nunmehr unmöglich. Mit dem Radiotellurstab wurden die Absorptionsbeobachtungen unter diesen veränderten Bedingungen wiederholt. Bei kleinem Abstande des Stabes von der Aluminiumfolie war eine Beobachtung jetzt unmöglich, da die Entladung fast momentan erfolgte. Erst bei einem Abstande von ungefähr 1,5 cm konnte beobachtet werden. Die

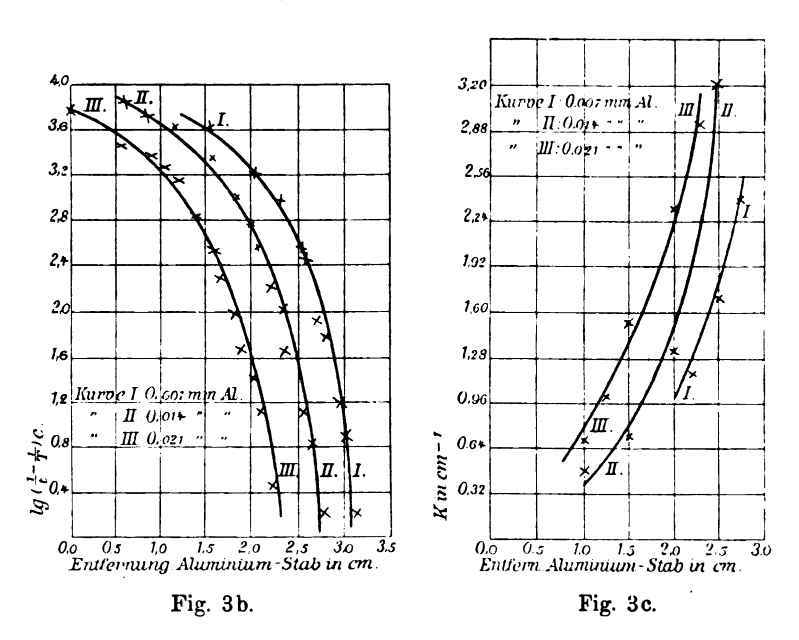


Fig. 3b. Fig. 3c.

Resultate ergaben, daß Richtung und plötzlicher Abfall der Kurve für den beobachteten Teil unverändert waren (Figur 3a). Die gleichen Resultate zeigen die Kurven der Stromstärken (Figur 3b) und der Absorptionskoeffizienten (Figur 3c), die sich ergaben, wenn mehrere Aluminiumschichten von den Strahlen zu durchdringen waren, bevor sie in den Ionisationsraum gelangten.

Der Absorptionskoeffizient der wenig durchdringenden Strahlen radioaktiver Substanzen ergibt sich also als eine Funktion der Dicke der durchstrahlten Schicht, und zwar wächst er mit wachsender Schichtdicke. Nach den zu Anfang dieses Paragraphen gegebenen theoretischen Angaben handelt es sich bei den Strahlen des Radiotellurs und des Radiobleis (Polonium) also nicht um Strahlen von der Art der

Lichtstrahlen, sondern um eine materielle Strahlenart. Die Veränderung des Absorptionskoeffizienten mit der Höhe der durchstrahlten Schicht ist bedingt entweder durch eine Veränderung der Geschwindigkeit, indem einzelne Teilchen der Strahlung auf ihrem Wege einen Geschwindigkeitsverlust erleiden, oder durch eine Veränderung des molekularen Charakters, den die Strahlen durch den Zusammenstoß mit andern Teilchen erfahren.

Durch die Art der Veränderung des Absorptionskoeffizienten ist jedenfalls der materielle Charakter der untersuchten Strahlung nachgewiesen; ob die Teilchen geladen oder ungeladen sind, läßt sich durch die Betrachtung der Absorptionsverhältnisse nicht entscheiden.

§ 3a. Zerstreuung im Vakuum. Beobachtungen mit dem Elektroskop.

Ob jene im vorigen Paragraphen beobachtete Strahlung materieller Teilchen eine Ladung mit sich führt, und welcher Art diese Ladung ist, bezwecken die folgenden Versuche zu prüfen.

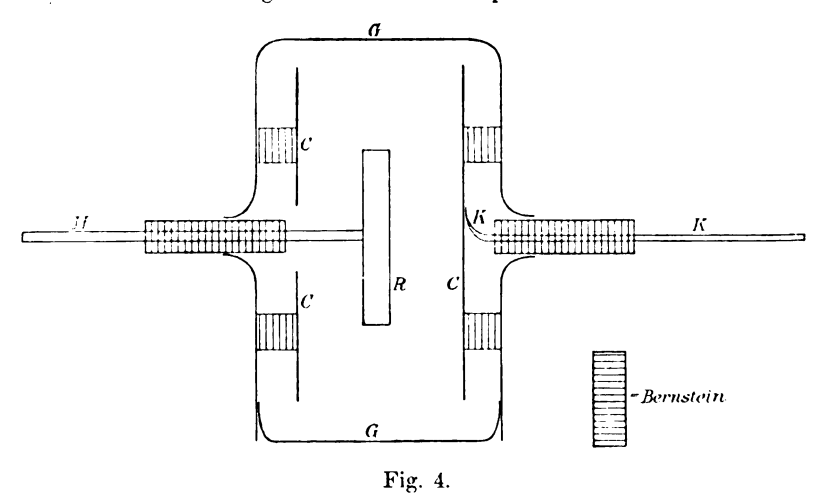


Fig. 4.

Der Radiotellurstab *R*, getragen von einem metallischen Halter *H*, der senkrecht zur Zylinderachse des Stabes zentrisch befestigt war, befand sich koaxial und symmetrisch inmitten eines an den Enden offenen Hohlzylinders *C* aus dünnem Kupferblech (Figur 4). Dieser hatte einen Durchmesser von 3 cm und eine Länge von 6 cm. Er besaß eine seitliche, kreisförmige Durchbohrung von 1,5 cm Durchmesser, durch die der Halter *H* eingeführt war. Durch sechs kleine,

6 mm hohe Bernsteinstückchen war dieser Kupferzylinder wohl isoliert. Bei einer Länge von 7,5 cm war das zu evakuierende Glasgefäß *G* so bemessen, daß die beiden Enden des Kupferzylinders *C* oben und unten noch je durch eine Luftschicht von 0,75 cm Höhe vom Boden und von der oberen Verschlußkapsel getrennt waren. Diese Kapsel war ganz in das Innere des Glasmantels hineinschiebbar; hierdurch wurde erreicht, daß die Dimensionen des geschlossenen Vakuumgefäßes in der Richtung der Zylinderachse durch die Verschlußkapsel nicht vergrößert wurden. Da das Vakuumgefäß in seiner Längsrichtung später zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten gebracht werden sollte, war es nämlich notwendig, die Längsdimensionen des Gefäßes möglichst gering zu machen, um ein möglichst starkes Feld anwenden zu können. Das Vakuumgefäß enthielt außer dem zur Luftpumpe führenden Ansatzrohr (in der Figur nicht sichtbar) noch zwei andere Ansätze, von denen einer zur Einführung des den Stab tragenden Halters *H* und der andere zur Einführung eines Kontaktstabes *K* an den Kupferzylinder bestimmt war. Um genügende Isolation zu erhalten, waren über die beiden angeführten Metallstäbe kleine zylindrische Bernsteinstücke geschoben, durch deren innere Durchbohrungen jene Stäbe eingeführt wurden. Zwischen dem Metall der Stäbe und dem äußeren Glasmantel der Ansatzrohre befand sich also der gut isolierende Bernstein; eine Berührung zwischen dem Glas und den Metallstäben fand nirgends statt, da die Dichtungen, zu denen hier wie auch bei der Verschlußkapsel *V* Siegellack verwandt wurde, einmal zwischen Metall und Bernstein und dann zwischen Bernstein und Glas hergestellt wurden. Die Isolation war eine recht gute, wie wiederholt geprüft wurde.

Das Gefäß *G* wurde an eine Töplersche Quecksilberluftpumpe angeschlossen; es gelang, ein völliges Vakuum hinreichend lange zu erhalten. Vorgelegt wurde ein Rohr mit Phosphorsäure-Anhydrid zur Trockenhaltung des Gefäßinnern.

Die vom Stabe *R* ausgehenden Strahlen treffen den Kupferzylinder *C*. Zu unterscheiden sind folgende Möglichkeiten: verlassen nur positive oder nur negative Strahlen den Stab, so wird bei hinreichendem Vakuum nur eine positive oder nur eine negative Ladung vom Stab zum Zylinder übergehen können; der Stab wird bei hohem Vakuum eine positive oder eine negative Ladung annehmen. Entsendet die radioaktive Substanz positiv und negativ geladene Strahlen in gleicher Menge, so wird auch bei höchstem Vakuum zwischen Stab und Zylinder keine Isolation zu erzielen sein; eine Ladung mit bestimmtem Vorzeichen

wird in diesem Falle nicht erhalten. Verlassen endlich positive und negative Strahlen den Stab, sind aber die Strahlen einer Art im Überschuß gegenüber den Strahlen entgegengesetzten Vorzeichens, so wird Isolation nicht bestehen; es wird immer ein Strom vom Stab zum Zylinder übergehen können; am Zylinder aber werden jetzt die Strahlen, die im Überschuß vorhanden sind, eine Aufladung von gleichem Vorzeichen verursachen.

Mittels einer Zambonischen Säule wurden in den Versuchen Ladungen verschiedenen Vorzeichens abwechselnd dem Zylinder erteilt; geprüft und beobachtet wurde, wie sich die Abnahme der Ladungen unter dem Einfluß der auftreffenden Strahlen vollzog. Die Entladung wurde beobachtet an dem Exnerschen Aluminiumblatt-Elektroskop, dessen Blättchen durch einen möglichst kurz bemessenen, 7 cm langen, sehr dünnen Kupferdraht mit dem zum Zylinder führenden Kontaktstab K verbunden war. Bestimmt wurden die Zeiten, in denen das Elektroskop einen bestimmten, bei den einzelnen Beobachtungen gleichen Potentialverlust erfuhr. Der genaue Gang der Untersuchung für die einzelnen, vergleichenden Beobachtungsreihen war folgender: erstens wurde der Stab zur Erde abgeleitet; der zum Zylinder C führende Kontaktstab K wurde mit dem Elektroskop verbunden. Zylinder und Elektroskop wurden auf hohe positive oder negative Spannung gebracht; beobachtet wurde dann die Geschwindigkeit der Entladung. — Zweitens wurde der Zylinder C zur Erde abgeleitet, und der Stab mit dem Elektroskop in Verbindung gebracht. Ladung und Beobachtung geschahen wie vorher. — Drittens wurde die Abnahme gleicher Spannungen verschiedenen Vorzeichens am Elektroskop bei frei hängendem oder bei lose auf eine Bernsteinisolation des Vakuumgefäßes gelegtem Zuleitungsdraht bestimmt.

Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt; jede einzelne Horizontale bringt eine Beobachtungsreihe; die angegebenen Zahlen bedeuten die Sekunden, in denen die in der ersten Vertikalreihe ange-

Tabelle II.

Anzahl der Teilstriche	Zylinder zum Elektroskop		Stab zum Elektroskop		Elektroskop isoliert	
	— Ladung	+ Ladung	— Ladung	+ Ladung	— Ladung	+ Ladung
80	24,15	11,21	9,15	17,83	217	218
50	18,68	8,47	5,35	9,7	100	113,1
30	11,5	5,1	3,08	6,925	42,5	39,5

gebenen Potentialverluste (gleich einer bestimmten Anzahl Teilstriche der Skala) beobachtet wurden.

Die einzelnen angegebenen Werte geben Mittelwerte aus je sechs verschiedenen Beobachtungen.

Aus der Tabelle folgt, daß eine Isolation zwischen Stab und Zylinder auch bei hohem Vakuum nicht stattfindet.

Unter dem Einfluß der von dem abgeleiteten Stabe ausgehenden Strahlen ist am Zylinder die Zerstreuung positiver Ladungen beschleunigt gegenüber der Zerstreuung negativer Ladungen.

Am isolierten und geladenen Stabe ist die Zerstreuung negativer Ladungen beschleunigt gegenüber der Zerstreuung positiver Ladungen.

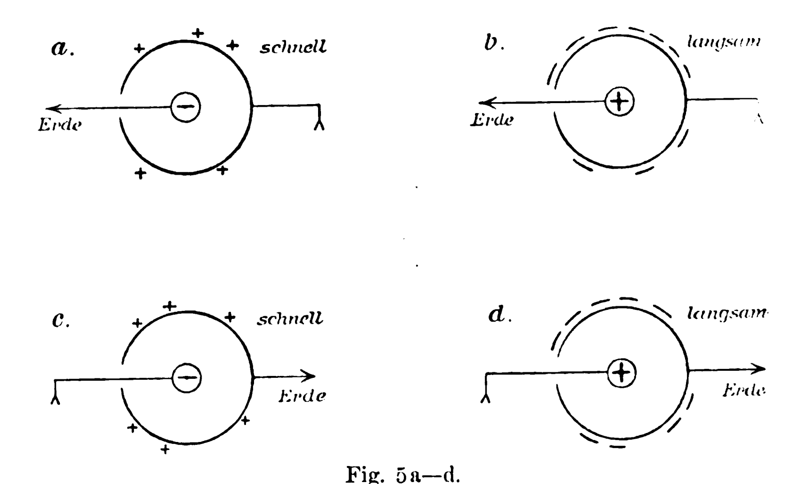


Fig. 5a—d.

Die Resultate sind durch die Figur 5, a—d veranschaulicht. Jeweiliges Vorzeichen der Ladung des Stabes und des Zylinders sind vermerkt, ebenso ist die Geschwindigkeit der Entladung des mit dem Elektroskop verbundenen und isolierten Teiles des Vakuumgefäßes verzeichnet. Die Versuche *a* und *c* sind zu erklären durch die Annahme, daß negativ geladene Strahlen im Überschuß den Stab verlassen, dem Zylinder eine negative Ladung mitteilen, am Stabe selbst aber eine positive Aufladung hervorrufen. Dieser Überschuß negativer Teilchen beschleunigt am Zylinder die Entladung positiver Elektrizität, während andererseits am Stabe durch die positive Aufladung die Abnahme negativer Elektrizitäten beschleunigt wird. Bei den Anordnungen *b* und *d* mußte eine überwiegende negative Strahlung eine Aufladung des Elektroskops zur Folge haben. Die, wenn auch langsame Zerstreuung

der negativen Ladung am Zylinder, der positiven am Stabe muß noch eine andere Ursache haben, die einmal in der Ionisierung und der dadurch bedingten Leitfähigkeit des Vakuumraumes zwischen Stab und Zylinder ihren Grund haben kann, dann aber auch darin, daß entweder vom Radiotellur auch positive Strahlen ausgehen oder vom umgebenden Kupferblech negative Sekundärstrahlen ausgesandt werden.

Die gleichen Zerstreuungsversuche wurden mit dem gleichen Erfolge auch an dem Hofmannschen Radioblei-Silberblech unternommen.

Als Resultat dieser Untersuchungen der Zerstreuung kann demnach der Satz ausgesprochen werden:

Neben den stark absorbierbaren α-Strahlen senden Radiotellur und Radioblei (Polonium) auch negativ geladene Teilchen aus.

§ 3b. Zerstreuung im Vakuum. Beobachtungen mit dem Elektrometer.

Bei den Beobachtungen der Zerstreuung mit dem Elektroskop wurden dem Kupferzylinder und dem Radiotellurstab hohe Spannungen mitgeteilt. Um zu prüfen, ob jene dort erhaltenen Resultate auch für

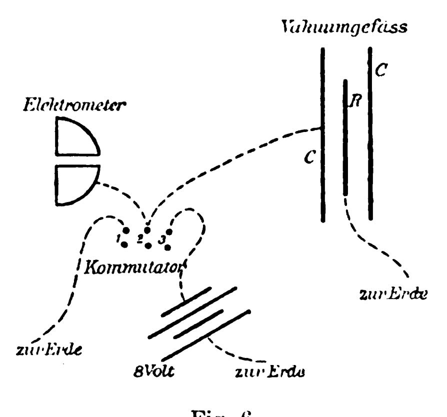


Fig. 6.

niedrige Spannungen Gültigkeit besitzen, wurden einige ähnliche Messungen mit dem Elektrometer vorgenommen. Benutzt wurde ein Quadrantenelektrometer mit guter Bernsteinisolation. Die Ablesung geschah mittels Spiegel und Skala; die Nadel des Elektrometers wurde auf einem konstanten Potential von ungefähr 150 Volt gehalten.

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei den Versuchen

Tabelle III.

Zylinder z. Elektrometer (Stab zur Erde)		Stab z. Elektrometer (Zylinder zur Erde)		Ohne Einwirkung der Radiotellur-Strahlen	
Zylinder: + Ladung	Zylinder: — Ladung	Stab: + Ladung	Stab: — Ladung	Elektrometer allein: + Ladung	Elektrometer allein: — Ladung
+347 : 0 Sek.	—347 : 0	+347 : 0	—347 : 0	+347 : 0	—347 : 0
+250 : 5 „	—250 : 16	+250 : 8	—250 : 8	+250 : 16,5	—250 : 16
+200 : — „	—200 : 23	+200 : 14	—200 : 11	+200 : 29	—200 : 26
+150 : 13,5 „	—150 : 33	+150 : 22	—150 : 15	+150 : 43	—150 : 39,5
+100 : 18 „	—100 : 48	+100 : 32	—100 : 19	+100 : 65	—100 : 58
+ 50 : 23 „	— 50 : 75	+ 50 : 49	— 50 : 24	+ 50 : 105	— 50 : 90
+ 30 : — „	—	+ 30 : 69	— 30 : —	+ 30 : 138	— 30 : 116
± 0 : 30 „	—	+ 21 : 144	+ 0 : 31	—	—
— 30 : 63 „	—	—	+ 10 : 36	—	—
—	—	—	+ 20 : 54	—	—
Ausschlag wird konstant bei —37	Ausschlag bleibt konstant bei —37	Ausschlag bleibt konstant bei +21	Ausschlag wird konstant bei +23	—	—

mit dem Elektroskop. Abwechselnd wurde einmal der Stab *R* zur Erde abgeleitet und der Zylinder *C* geladen, ein anderes Mal der Zylinder zur Erde abgeleitet und der Stab geladen. Zur Ladung wurden 8 Volt eines kleinen Akkumulators benutzt.

Wie die Abbildung der Versuchsanordnung, Figur 6, zeigt, war in die Verbindung Vakuumgefäß-Elektrometer noch ein Kommutator eingeschaltet, von dem ein Quecksilbernapf mit dem Akkumulator, ein zweiter mit Vakuumgefäß und Elektrometer, ein dritter mit der Erde verbunden war. Indem zunächst mittels der Verbindung (1,2) Vakuumgefäß und Elektrometer zur Erde abgeleitet waren, wurde die Ruhelage der Elektrometernadel ermittelt. Sodann wurde mittels Verbindung (2,3) das Elektrometer und zugleich das Vakuumgefäß geladen und die der Ladung entsprechende Stellung der Nadel abgelesen. Durch Fortnahme des Kommutatorbügels wurden dann Vakuumgefäß und Elektrometer isoliert; die Ladung begann abzunehmen; die Geschwindigkeit der Abnahme wurde beobachtet. Zur Prüfung der Isolation und des Spannungsabfalles ohne Einwirkung der Strahlung wurde die Verbindung des Kommutators mit dem Vakuumgefäß aufgehoben und der Gang der Untersuchung unter diesen Umständen wiederholt.

Zur Veranschaulichung der Resultate wird in Tabelle III ein ganzer Gang der Untersuchung mitgeteilt. Die Ruhelage der Elektrometernadel ist mit ± 0 bezeichnet; Ausschläge der Nadel für positive und negative Ladungen sind mit den entsprechenden Vorzeichen versehen. Die Spannung (8 Volt) des Akkumulators brachte einen nach beiden Richtungen gleichen Ausschlag von 347 Skalenteilen hervor. Verzeichnet sind in der Tabelle III die Sekundenzahlen, in denen gewisse Skalenteile bei der Rückkehr der Nadel in die Ruhelage überschritten wurden; die Zählung der Sekunden wurde im Augenblick des Emporhebens des Kommutatorbügels, also im Augenblick der Isolation des Elektrometers und des Vakuumgefäßes begonnen.

Aus der Tabelle folgt, daß sich die Elektrometernadel am Schlusse der einzelnen Reihen unter dem Einflusse der Strahlung konstant einstellt und einmal bei Verbindung des Elektrometers mit dem Zylinder eine negative, das andere Mal bei Verbindung des Elektrometers mit dem Stabe eine positive Ladung anzeigt. Die Größe des Ausschlags entspricht bei isoliertem Zylinder —0,86 Volt, bei isoliertem Stabe +0,5 Volt.

Die Ergebnisse dieser Beobachtungen mit dem Elektrometer stimmen

wieder überein mit der Annahme, daß die radioaktive Substanz negative Strahlen in überwiegendem Maße ausstrahle.

§ 3c. Zerstreuung im Vakuum. Beobachtungen im Magnetfeld.

Es lag die Annahme nahe, daß jene negativ geladenen Strahlen den ebenfalls negativen β-Strahlen des Radiums analog und in ihren Eigenschaften ähnlich sind. Um diese Ähnlichkeit zu untersuchen, wurde die Zerstreuung infolge der Strahlung im Magnetfeld beobachtet. Das Vakuumgefäß (Figur 4), wie es im ersten Teile dieses Paragraphen beschrieben ist, wurde zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten gebracht. Die Längsrichtung des Gefäßes, also auch die Achse des Radiotellurstabes war parallel den Kraftlinien des Feldes. Die senkrecht vom Stabe ausgehenden Strahlen verlaufen also senkrecht zu den Kraftlinien; ihre eventuelle Ablenkung erfolgt senkrecht zur Richtung der Kraftlinien; unter Einwirkung genügend starker Felder muß es möglich sein, alle negativ geladenen, vom Stabe ausgehenden Strahlen so weit von der geradlinigen Bahn abzulenken, daß sie den Kupferzylinder C nicht mehr erreichen.

Die Anordnung und der Gang der Untersuchung waren die gleichen, wie bei den früheren Beobachtungen mit dem Elektroskop. Dieses war in eine hinreichende Entfernung vom Magnete gebracht, so daß eine Beeinflussung der Aluminiumblätter durch das Magnetfeld nicht stattfand. Die Zahlen der Tabelle IV bedeuten wiederum die Sekunden, in denen eine bestimmte, stets gleiche Potentialdifferenz am Elektroskop beobachtet wurde. Unter sonst gleichen Umständen wurde einmal ohne, einmal mit Einschaltung des Magnetfeldes der Potentialabfall bestimmt. Die Stärke des Magnetfeldes wurde mit Hilfe einer Wismutspirale bestimmt. Die Tabelle IV gibt die Resultate der Beobachtungen.

Berechnet man nach diesen Zahlen das Verhältnis der Entladungszeiten negativer zu den Entladungszeiten positiver Ladungen, so finden sich folgende durch Tabelle V gegebene Werte, entsprechend den einzelnen Feldstärken.

Schon bei geringer Feldstärke verändert sich das Verhältnis der Entladungszeiten und nähert sich mehr und mehr dem Werte Eins. Diese Verminderung des Unterschiedes der Zerstreuungen verschiedener Ladungen findet ihre Erklärung in der Ablenkbarkeit jener Strahlen, die in den früheren Versuchen ohne Einschaltung des Magnetfeldes den negativen Überschuß in der vom Stabe ausgehenden Strahlung bildeten

Tabelle IV.

Stärke des Feldes in C.G.S.	Zylinder zum Elektroskop Stab zur Erde				Stab zum Elektroskop Zylinder zur Erde			
	ohne Magnetfeld		mit Magnetfeld		ohne Magnetfeld		mit Magnetfeld	
	— Ladung	+ Ladung	— Ladung	+ Ladung	— Ladung	+ Ladung	— Ladung	+ Ladung
230	12	6	13	6	5,25	8,75	5,25	9,25
450	11,75	6	17,75	9,75	5,5	9	8,25	13
600	12	6	24	15,5	5,5	8,5	11,25	15
737,5	12,5	6	20	16	5,5	9	14	14,5
962,5	12	7	27	23	5,5	9	16	18
1155	12	7	28	24	5,5	9	17,25	21
1305	12	7	31	26	5,5	9	17,5	23,5
1420	12,5	7	32	25	5,5	9	18	23
1480	12	7	32	27	5,5	9,5	18,5	21,5

Tabelle V.

Feldstärke C.G.S.	Zylinder zum Elektroskop ohne Magnet	Zylinder zum Elektroskop mit Magnet	Stab zum Elektroskop ohne Magnet	Stab zum Elektroskop mit Magnet
230	2	2,16	0,6	0,567
450	1,96	1,82	0,611	0,630
600	2	1,548	0,647	0,748
737,5	2,083	1,250	0,611	0,966
962,5	1,714	1,174	0,611	0,889
1155	1,714	1,166	0,611	0,821
1305	1,714	1,192	0,611	0,745
1420	1,786	1,260	0,611	0,783
1480	1,714	1,185	0,579	0,860

und zur negativen Aufladung des Kupferzylinders Anlaß gaben. Genauere quantitative Messungen der Ablenkung waren nicht möglich; doch scheint es, daß schon bei einer Feldstärke von 1000—1400 C.G.S.-Einheiten der größte Teil der negativ geladenen Strahlen abgelenkt ist.

Die Ablenkbarkeit der negativ geladenen, vom Radiotellurstab ausgesandten Strahlen ist mit diesen Versuchen erwiesen. Das Gesamtresultat dieses Paragraphen ist also folgendes.

Vom Radiotellur und Radioblei (Polonium) werden nicht ausschließlich stark absorbierbare α-Strahlen ausgesandt, wie man nach den früheren Versuchsergebnissen der Forscher meinen kann. Neben den stark absorbierbaren α-Strahlen sind in der Strahlung auch stark absorbierbare negative Strahlen (β-Strahlen) vorhanden.

Radiotellur sendet also α-Strahlen und langsame β-Strahlen aus. Ob diese langsamen β-Strahlen mit und neben den α-Strahlen ausgehen, oder ob sie erst durch die α-Strahlen erzeugt werden und sekundärer Natur sind, bleibt eine offene Frage.

§ 4. Magnetische Ablenkung der α-Strahlen.

Die magnetische Ablenkbarkeit der vom Radiotellur und Radioblei (Polonium) ausgesandten negativen Strahlen ist im vorigen Paragraphen bewiesen. Der im folgenden beschriebene Versuch bezweckte, die magnetische Ablenkung der α-Strahlen des Radiotellurs zu prüfen und quantitativ zu bestimmen. Der Versuch hatte einen negativen Erfolg, indem keine Ablenkung der Strahlung beobachtet wurde. Dennoch dürfte es nicht unwichtig sein, die Art der Anordnung der Versuche zu beschreiben und die vergleichenden Resultate, die ohne und mit

Magnetfeld erhalten wurden, anzufügen. Benutzt wurde die photographische Methode, da sich die α-Strahlen als photographisch außerordentlich wirksam erwiesen haben. Der kleine, zum Zwecke der Ablenkungsbeobachtungen konstruierte Apparat war als Vakuumgefäß eingerichtet (Figur 7). Es war beabsichtigt, die Strahlen des Radiotellurstabes *R*, die in einem Gase schon in wenigen Zentimetern absorbiert werden, im Vakuum über eine größere Strecke und damit durch ein längeres Magnetfeld ohne starke Absorption zu führen, um dadurch eine um so größere Ablenkung erzielen zu können. Der Apparat bestand aus Messing von 3 mm Wandstärke. Die Polschuhe des benutzten Elektromagneten hatten eine Breite und eine Höhe von 4 cm. Diesen Dimensionen war der Apparat angepaßt; die Strahlen des Radiotellurstabes hatten in den ersten Versuchen die ganze Breite des Magnetfeldes zu durchlaufen, bevor sie auf die photographische Platte gelangten. Ein Kästchen *M* von 4 cm Länge und 1 cm innerer Weite wurde zwischen die Pole gebracht. Um den auf den Flächen lastenden Druck möglichst zu vermindern, verlief das Kästchen in seiner Längsrichtung keilförmig, so daß seine innere Höhe an dem einen Ende nur 1,6 cm, am anderen Ende aber 4,2 cm betrug. Am Ende der größeren Höhe war der Kasten durch eine abgeschliffene Platte *V* direkt verschließbar; auf ihrer Innenseite konnte die photographische Platte, die eine Höhe von 3,2 cm und eine Breite von 0,8 cm hatte, mittels kleiner Riegel fest aufgesetzt werden. (Die Figur bezieht sich auf eine spätere unten erwähnte Anordnung.) Der Verschlußplatte *V* gegenüber, am Ende der kleineren Höhe des Kastens *M* war ein zweiter Kasten *N* zur Aufnahme des Radiotellurstabes *R* angelötet. Dieser Kasten besaß eine innere Höhe von 1,6 cm, eine innere Länge von 4,6 cm und eine

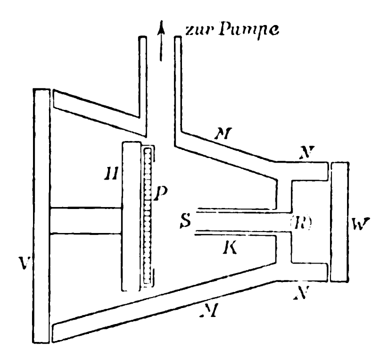


Fig. 7.

innere Breite von 0,8 cm und war ebenfalls mit einer abgeschliffenen Platte *W* verschließbar. Die Innenräume der beiden Kästen waren durch eine Metallwand voneinander getrennt, die den 1 cm langen und 2 mm breiten Spalt *S* zum Durchlassen der Strahlen enthielt. Im Seitenkasten, unmittelbar vor dem Spalt, lagerte, mit zwei kleinen Häkchen unbeweglich befestigt, der Radiotellurstab. Vom Spalt in den Innenkasten *M* hinein führte in der Höhe und Breite des Spaltes auf eine Länge von 1,5 cm ein Kanal *K* aus dünnem Messingblech. Dieser Kanal verlief ein wenig konisch, so daß die Bilder später größere Dimensionen zeigten, wie der Spalt selbst. Auf der dachförmigen Oberseite des Mittelkastens *M* endlich war ein Rohr angebracht, auf dem mit Siegellack-Dichtung ein Glasrohr befestigt war, welches einmal den zur Wasserstrahlluftpumpe führenden Gummischlauch, dann aber auch ein Manometerrohr trug zur Bestimmung des im Innern herrschenden Luftdruckes. Zum Dichten der abgeschliffenen beiden Verschlußplatten *V* und *W* diente Olivenfett. Der Apparat war gut luftdicht verschlossen; der durch die Wasserstrahlluftpumpe erzielte Luftdruck von ungefähr 10 mm hielt sich 12 Stunden, ohne daß die Pumpe in Tätigkeit gesetzt zu werden brauchte.

Bei dieser Anordnung war aber die photographische Wirkung der Strahlen noch sehr schwach, so daß die Expositionszeit außerordentlich lange hätte ausgedehnt werden müssen. Der Unterschied der Bildschärfe bei Atmosphärendruck und dem Druck von ungefähr 10 mm war wider Erwarten gering. Um die Schärfe der Bilder zu vergrößern, mußte die Entfernung vom Spalt zur photographischen Platte, die jetzt 4 cm betrug, verkleinert werden. Auf der hinteren Verschlußplatte *V* wurde zu diesem Zwecke ein Messingstiel fest und luftdicht eingeschraubt, der seinerseits dann eine Platte *H* trug, die ebenfalls mit kleinen Riegeln zum Befestigen der photographischen Platte *P* versehen war. Die Entfernung vom Spalt, d. i. von der Strahlungsquelle zur empfindlichen Schicht der Platte betrug jetzt 2,6 cm. Nunmehr wurden scharfe Bilder bei einstündiger Expositionszeit erzielt; aber auch in dieser Anordnung blieb der Unterschied der Schärfe bei hohem und niedrigem Druck gering.

Bei den einzelnen Versuchen wurden stets zwei Vergleichsbilder aufgenommen, das eine bei Einschaltung des Magnetfeldes und Kommutierung der Richtung des das Feld erzeugenden Stromes nach Verlauf der halben Expositionszeit, das andere ohne Einschaltung des Magnetfeldes bei gleicher Expositionsdauer.

Erwartet wurde eine Verbreiterung des Spaltbildes, entsprechend

der zweiseitigen Ablenkung der Strahlen; bei keinem Versuche wurde aber eine merkliche Veränderung des Spaltbildes beobachtet.

Für den Hauptversuch sind im folgenden die einzelnen Daten angegeben. Die Einschaltung des Magnetfeldes mußte infolge Erwärmung des Elektromagneten, durch den ein Strom von 20 Ampère gesandt wurde, wiederholt unterbrochen werden. Daher steigerte sich die Gesamt-Expositionszeit bedeutend. Diese betrug für jedes Bild: 5 Stunden 50 Minuten. Von dieser Zeit war das Magnetfeld eingeschaltet: 3 Stunden, in jeder Richtung: 1 Stunde 30 Minuten. Die erhaltenen Bilder waren scharf; die Ausmessung ihrer Breite auf der Teilmaschine ergab:

Bild ohne Magnetfeld, verschiedene Messungen: 0,398
0,380
0,370
0,400

Mittelwert: 0,387 cm
mittlerer Fehler: 0,012 cm.

Bild mit Magnetfeld, verschiedene Messungen: 0,407
0,376
0,380
0,390
0,400

Mittelwert: 0,391 cm
mittlerer Fehler: 0,010 cm.

Daraus folgt:

Unterschied in der Breite beider Bilder: 0,004 cm.

Eine merkliche Ablenkung wurde also bei der gewählten Anordnung und den angebenen Dimensionen nicht erzielt. Sind die photographisch wirksamen Strahlen des Radiotellurs überhaupt ablenkbar, so muß jedenfalls die unter obigen Verhältnissen erzielte Ablenkung unter dem mittleren Beobachtungsfehler liegen, also kleiner oder höchstens gleich 0,011 cm sein.

Die Gleichungen für die magnetische Ablenkung der α-Strahlen sind:

$$y_m = \frac{x^2}{2R} \text{ und } RH = \mu/\varepsilon \cdot v.$$

In diesen Gleichungen bedeuten:

ε/μ und v die charakteristischen Größen für Geschwindigkeit, Ladung und Masse der α-Strahlen,

R den Krümmungsradius der Strahlen,
H die Feldstärke,
y_m die Größe der Ablenkung und
x die Länge des Weges von der Strahlungsquelle bis zur photographischen Platte.

Nach obiger Anordnung und nach den erhaltenen Resultaten ist:

$$H = 7250 \text{ C.G.S.},$$
$$x = 2{,}6 \text{ cm},$$
$$y_m \leqq 0{,}011 \text{ cm}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte ergeben die oben erwähnten Gleichungen:

$$R \geqq 307{,}3 \text{ cm},$$
$$RH > 2{,}228 \cdot 10^6,$$
$$\mu/\varepsilon\, v \geqq 2{,}228 \cdot 10^6,$$
$$\underline{\mu v > 2{,}228 \cdot 10^6 \cdot \varepsilon.}$$

Demgegenüber ist für die schnellsten Kathodenstrahlen

$$\mu v = 3{,}66 \cdot 10^3 \cdot \varepsilon$$

und für die α-Strahlen des Radiums von Des Coudres

$$\mu v = 0{,}26 \cdot 10^6 \cdot \varepsilon$$

gefunden worden. Für den Quotienten ε/μ ergibt sich demgemäß folgende Zusammenstellung:

Schnellste Kathodenstrahlen: $\varepsilon/\mu = \dfrac{v}{3{,}66 \cdot 10^3} = 1{,}86 \cdot 10^7$,

α-Strahlen des Radiums: $\varepsilon/\mu = \dfrac{v}{0{,}26 \cdot 10^6} = 6{,}4 \cdot 10^3$,

α-Strahlen des Radiotellurs: $\varepsilon/\mu \leqq \dfrac{v}{2{,}228 \cdot 10^6}$.

Aus diesen Werten ist zu folgern, daß die photographisch wirksamen Strahlen des Radiotellurs entweder keine Ladung besitzen, oder daß das Verhältnis ihrer Ladung ε zur Masse μ relativ sehr klein, d. h., daß ihre Masse μ sehr groß ist.

Das Resultat dieser photographischen Versuche steht im Widerspruch mit Versuchen Becquerels über die Ablenkung der α-Strahlen des Poloniums, die nach der Angabe der Forscher identisch mit den α-Strahlen des Radiotellurs sind. Mit der Anordnung, die im § 1 dieser Arbeit beschrieben ist, erhielt Becquerel merkliche Ablenkungen der α-Strahlen des Radiums und des Poloniums bei einer Feldstärke, die wenig größer ist, als die in den Versuchen dieser Arbeit benutzte Feldstärke. Zum Vergleiche seien einige numerische Angaben der Resultate Becquerels in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle VI.

b Entfernung der einzelnen Bildpunkte der geneigten photographischen Platte vom Spalte	Ablenkung 2δ in Umdrehungen beobachtet	Ablenkung 2δ nach Kurve in cm	R in cm	$RH \cdot 10^{-5}$
0,0983 cm	0,240	0,00719	29,25	2,91
0,1966 „	0,484	0,01489	29,25	2,94
0,3932 „	1,060	0,03160	30,29	3,01
0,5898 „	1,660	0,04793	31,21	3,11
0,8847 „	2,545	0,07864	32,84	3,27
1,0813 „	3,180	0,09854	34,29	3,41

Bei den Versuchen, auf die sich die Tabelle bezieht, war ferner:
H die Feldstärke = 9955 C.G.S.,
a die Entfernung der Strahlungsquelle vom Spalt = 2,04 cm,
1 Umdrehung = 0,30988 mm.

Die von **Becquerel** für das Produkt RH erhaltenen Werte sind von der gleichen Größenordnung, wie die von **Rutherford** und **Des Coudres** für die α-Strahlen des Radiums gefundenen Werte, wie sie in der Tabelle I dieser Arbeit zusammengestellt sind.

Würden die stark absorbierbaren α-Strahlen des Radiotellurs analog den α-Strahlen des Radiums sein, würden sie dieselbe Geschwindigkeit und dieselbe für die Strahlenart charakteristische Konstante ε/μ besitzen, wie sie für die α-Strahlen des Radiums gefunden sind:

$$v = 1{,}65 \cdot 10^9 \text{ cm sec}^{-1},$$

$$\varepsilon/\mu = 6{,}4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{3/2} \text{g}^{-1/2} \text{ sec}^{-1},$$

so müßte, wie sich aus der Gleichung

$$y_m = \varepsilon/\mu \frac{x^2 \cdot H}{2v}$$

ergibt, bei der in vorliegender Arbeit benutzten Anordnung die Feldstärke $H = 7250$ C.G.S. eine Ablenkung $y_m = 0{,}9505$ mm nach jeder Richtung erzeugt haben. Die Verbreiterung des Spaltbildes würde also $2y_m = 1{,}901$ mm betragen, eine Verbreiterung, die schon dem bloßen Auge beim Vergleiche erkenntlich sein würde.

Es ist zu folgern, daß **die stark absorbierbaren α-Strahlen des Radiotellurs unmöglich identisch mit den α-Strahlen des Radiums sein können.**

II. Absorption der γ-Strahlen des Radiums.

§ 1. Literatur.

Über die Natur der γ-Strahlen besteht noch keine völlige Gewißheit. Die Frage, ob hier ein Röntgeneffekt vorliegt, veranlaßt durch eine starke Beschleunigung der β-Strahlen, oder ob die γ-Strahlen Kathodenstrahlen sind, die sich von den β-Strahlen nur durch noch größere Geschwindigkeit unterscheiden, deren Geschwindigkeit vielleicht der des Lichtes sehr nahe oder ihr gleich kommt, ist noch nicht entschieden, wenn auch infolge neuerer Untersuchungen die Meinung sich dahin neigt, in den γ-Strahlen Röntgenstrahlen zu sehen.

Entdeckt wurden diese Strahlen von Villard[1]) auf Grund ihrer außerordentlichen Durchdringungsfähigkeit und auf Grund der Unmöglichkeit, sie durch starke Magnetfelder abzulenken.

Spätere Untersuchungen über die γ-Strahlen beziehen sich meistens auf die Ionisation, die sie in Gasen verursachen, und auf ihre Absorption in festen Körpern. Die Ergebnisse der Ionisationswirkungen der γ-Strahlen in Gasen bildeten lange Zeit den Haupteinwand gegen die Theorie, daß man es in den γ-Strahlen mit einem Röntgeneffekt zu tun habe. Röntgenstrahlen verursachten in einigen Gasen, wie Schwefelwasserstoff und Chlorsäuregas, eine weit größere Ionisation als in Luft, während für Kathodenstrahlen die hervorgerufene Ionisation in den drei genannten Gasen fast dieselbe war, wie auch die gleichen Dichten der Gase es erwarten ließen. Es war zu prüfen, wie sich hier die γ-Strahlen verhalten würden. Untersuchungen Rutherfords[2]) ergaben die gleichen Resultate für γ- und für Kathodenstrahlen. Quantitative Resultate von Strutt[3]) zeigten, daß die Ionisation in Gasen durch γ-Strahlen zwar weit geringer ist als die Ionisation durch α- oder β-Strahlen, daß sich aber für die relative Ionisation in Gasen, bezogen auf Luft, fast dieselben Werte für α-, β- und γ-Strahlen ergeben. Und zwar sind diese Werte proportional der Dichte der Gase, während bei Röntgenstrahlen die Ionisationswerte in den verschiedenen Gasen nicht unerheblich von diesem Gesetze abweichen. Im Anschluß an diese Resultate weisen dann Eve[4]) und Rutherford[5]) auf die Möglichkeit

1) P. Villard, Compt. rend. **130**, 1010 u. 1178, 1900.

2) E. Rutherford, Phys. Zeitschr. **3**, 517, 1902 und Nature **66**, 318, 1902.

3) R. J. Strutt, Nature **68**, 355, 1903 und Proceed. Roy. Soc. **12**, 208, 1903.

4) A. S. Eve, Nature **69**, 436, 1904.

5) E. Rutherford, Nature **69**, 436, 1904.

hin, daß das abweichende Verhalten der Röntgenstrahlen durch die Art der angewandten Röntgenröhre bedingt sei. Es ist bekannt, daß sich die Strahlen einer „harten“ Röhre ganz anders verhalten als die einer „weichen“ Röhre, die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen wächst mit der Härte der Röhre; so ist anzunehmen, daß auch die relative Ionisation der Röntgenstrahlen in Gasen sich als abhängig von der Natur der angewandten Strahlen, als eine Funktion der Härte der Röhre ergibt. Eve[1]) hat diese Frage einer experimentellen Untersuchung unterworfen. Er vergleicht die Ionisationswirkungen der γ-Strahlen mit den Wirkungen von äußerst durchdringenden Röntgenstrahlen aus einer „harten“ Röhre. Es ergeben sich für die relative Ionisation in Gasen fast dieselben Werte für beide Strahlungen. Damit ist der obige Einwand gegen die Identität der γ- und der Röntgenstrahlen beseitigt: hinsichtlich der Ionisationswirkungen gleichen die γ-Strahlen ebenso sehr den Röntgenstrahlen, wie den α- und β-Strahlen; ein Bündel äußerst durchdringender Röntgenstrahlen zeigt dieselbe relative Ionisation wie ein Bündel der γ-Strahlen.

Die Durchdringungsfähigkeit der γ-Strahlen für feste Körper ist weit größer als die der β-Strahlen; die Absorption der β-Strahlen in Glas ist ungefähr 160 mal größer als die der γ-Strahlen. Nach den ersten Untersuchungen von Rutherford[2]) über die Absorption der γ-Strahlen in festen Körpern ist das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ zur Dichte d keine Konstante. Das Verhältnis variiert und wächst mit zunehmender Dichte der Körper. Für Materien von geringer Dichte, wie Glas und auch Eisen, ist das Verhältnis $\varkappa/d$ ($= 0{,}033 - 0{,}036\ \mathrm{cm}^{-1}$) ungefähr die Hälfte des Wertes für schwere Materien, wie Quecksilber und Blei ($\varkappa/d = 0{,}068$). — Für fortschreitende Dicken von Blei bestimmte Paschen[3]) den Absorptionskoeffizienten. Die strahlende Radiumsubstanz ist in einem kleinen Glasgefäß eingeschlossen; dieses ist isoliert aufgehängt im Vakuum und mit einem Elektroskop verbunden. Beobachtet wird die positive Selbstaufladung des Radiums, wenn das Glasgefäß allein isoliert aufgehängt ist, und wenn es von Bleibehältern verschiedener Dicke umschlossen ist. Die durch hinzugefügte Bleidicken hervorgerufene Differenz in der Aufladung dient als Maß für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. Für verschiedene Werte der umgebenden Bleidicken h gibt Paschen folgende

1) A. S. Eve, Phil. Mag. **8**, 610, 1904.
2) E. Rutherford, Phys. Ztschr. **3**, 517, 1902.
3) F. Paschen, Ann. d. Phys. **14**, 164, 1904.

Werte der Aufladungsgeschwindigkeit $\frac{dv}{dt}$ und des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ an:

Tabelle VII.

h cm	0	0,0264	0,0528	0,48	1,32	1,92
$\frac{dv}{dt} = \frac{\text{Volt}}{\text{Min.}}$	132,5	16,48	8,02	2,86	0,67	0,249
$\varkappa$ cm^{-1}	60,12	22,82	2,59	1,32	1,27	

Der Absorptionskoeffizient nähert sich also scheinbar mit zunehmender Dicke einem konstanten Werte, der sich für Blei nach den Beobachtungen von Paschen nur wenig von dem Werte 1,27 unterscheiden dürfte. — Für größere Schichtdicken führte Mc Clelland[1]) wichtige, vergleichende Absorptionsmessungen aus. Benutzt wird die Ionisationsmethode. Ein Metallstab ragt isoliert in ein weites zylindrisches Gefäß von gleichem Metall. Letzteres wird auf einem konstanten, hohen Potential gehalten; vom Metallstab führt ein ganz in Paraffin gebetteter Draht zum Elektrometer. Die Strahlen des im Außenraum in einiger Entfernung vom Ionisationsgefäß lagernden Radiums machen die Luft zwischen dem Metalldraht und dem zylindrischen Gefäß leitend; ein Strom geht vom Zylinder zum Draht, seine Intensität ist dem Elektrometerausschlag proportional, die Intensitätsdifferenzen sind ein Maß für die Absorption, die die Strahlen erleiden. In der Anordnung von Mc Clelland durchdringen die Strahlen zunächst eine Bleischicht von der konstanten Dicke von 8 mm; dadurch werden die α- und fast auch die β-Strahlen zurückgehalten; nur die γ-Strahlen bringen die zu beobachtende Ionisation hervor. Weitere Absorption der Strahlung wird nun durch verschiedene Dicken verschiedener Metalle verursacht; nach und nach werden Metallschichten von 2,5 mm, 5 mm, 10 mm und 15 mm Dicke in den Weg der Strahlen gebracht. Die Resultate der Untersuchungen ergeben, daß die Absorption nicht genau nach dem Gesetze $i = i_0\, e^{-\varkappa h}$ vor sich geht; der Absorptionskoeffizient nimmt mit der Dicke der durchstrahlten Schicht ab. Es macht sich hier also eine gewisse Heterogenität der Strahlung geltend. Für die Größe $\varkappa/d$, das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten in cm^{-1} zur Dichte, gelangte Mc Clelland zu folgender Tabelle, in der sich die Abhängigkeit des Quotienten von der Schichtdicke zeigt.

1) Mc Clelland, Phil. Mag. 8, 70, 1904.

Tabelle VIII.

h cm	0,0—0,25	0,25—0,5	0,5—1,0	1,0—1,5
Pt	0,054	—	—	—
Hg	0,053	0,048	0,039	0,036
Pb	0,056	0,049	0,042	0,037
Zn	0,039	0,037	0,034	0,033
Al	0,038	0,038	0,038	—
Glas	0,034	0,034	0,034	0,034
H_2O	0,034	0,034	0,032	0,032

Deutlich tritt die Abnahme des Absorptionskoeffizienten für größere Schichtdicken, d. i. für äußerst durchdringende γ-Strahlen hervor. Wie bei den Versuchen Rutherfords über die Ionisation der Gase ergibt sich auch hier für geringe Schichtdicken eine Abnahme des Quotienten $\varkappa/d$ mit der Dichte der Körper. Für größere Schichtdicken aber verschwindet dieser Unterschied; für schwere Metalle scheint also der Absorptionskoeffizient schneller abzunehmen als für die leichteren Metalle. Für die äußerst durchdringenden γ-Strahlen ergibt sich das Verhältnis $\varkappa/d$ als eine Konstante für alle Körper; der Absorptionskoeffizient ist proportional der Dichte der Körper. Es tritt hier dasselbe Gesetz auf, das vorher für die Ionisationswirkungen der γ-Strahlen in Gasen erwähnt und welches auch für die Ionisationswirkungen äußerst durchdringender Röntgenstrahlen als gültig erkannt wurde.

§ 2. Methode, Apparat und Versuchsanordnung.

Nach den Untersuchungen von Rutherford und Mc Clelland ist es von Interesse zu prüfen, wie die γ-Strahlen sich verhalten, wenn sie in noch größeren Schichtdicken zur Absorption gebracht werden, und zu untersuchen, ob die anscheinend mit wachsender Schichtdicke eintretende Homogenität der Strahlung wirklich zustande kommt und erhalten bleibt. Solche Absorptionsmessungen an äußerst durchdringenden γ-Strahlen geben die folgenden Untersuchungen.

Benutzt wurde in allen diesen Absorptionsbeobachtungen die Ionisations- oder elektrische Methode, die auch bei den Absorptionsmessungen des Radiotellurs und des Radiobleis zur Anwendung kam und im zweiten Paragraphen des ersten Teils dieser Arbeit erörtert wurde.

Als Ladungskörper wurde ein 95 cm langer, 3 mm dicker Messingdraht *D* (Figur 8) benutzt. Dieser konnte anstatt des gewöhnlichen Zuführungsstabes direkt in den Aluminiumblatthalter des Exnerschen Elektroskops eingesetzt werden. Die Stärke des Drahtes war so

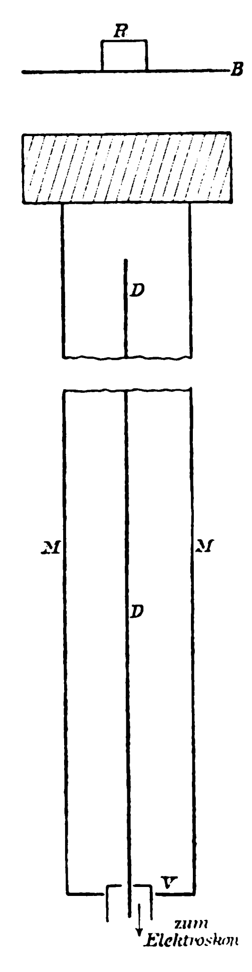


Fig. 8.

bemessen, daß eine wesentliche Neigung nicht eintrat, wenn der Draht im Elektroskop eingesetzt war. Der Draht ragte zentrisch in ein 105 cm langes Messingrohr *M* von 45 mm innerer Weite und 0,5 mm Wandstärke hinein. Das Rohr war unten durch eine Messingkapsel *v* verschlossen, die nur eine Öffnung besaß mit so bemessenem Durchmesser, daß einmal das Zylinderrohr über den Kopf des Elektroskops geschoben werden konnte, dann sich aber mit der Öffnung der Verschlußkapsel eng an den Kopf des Elektroskops anschloß. Die obere Öffnung des Messingrohrs wurde direkt durch die zur Absorption dienenden Metallplatten verschlossen. Das radioaktive Präparat *R* selbst, 12 mg reines Radiumbromid von Giesel, befand sich in der konstanten Entfernung von 56 mm zentrisch senkrecht über dem Zylinderrohr in einer mit einem dünnen Glimmerblatt verschlossenen Kapsel, die ihrerseits wiederum in eine Bleikapsel eingeschlossen war. Die Öffnungen der Kapsel waren luftdicht mit Marineleim verschlossen; die Emanation konnte also nicht herausdringen.

Die Entfernung des Radiums vom oberen Rande des Zylinders, die, wie angegeben, 56 mm betrug, wurde in allen Versuchen konstant gehalten.

Zwischen dem Messingzylinder *M* und dem Ladungsdraht *D* war eine bestimmte, unveränderbare Quantität Luft abgeschlossen, die durch die Radiumstrahlung ionisiert wurde, und deren durch die Ionisation erlangte Leitfähigkeit zur Bestimmung der Intensität der Strahlung benutzt wurde. Die Strahlen hatten die Glimmerplatte, die 0,039 cm starke Bleiplatte *B* der Verschlußkapsel und den 5,6 cm hohen Luftraum bis zum oberen Rande des Zylinderrohres zu durchdringen, bevor sie in den Ionisationsraum gelangten.

Mittels Sekundenuhr wurde die Zeit bestimmt, in der das Elektroskop eine gewisse geringe Potentialabnahme des Ladungsdrahtes anzeigte. Die beobachteten Zeiten sind umgekehrt proportional den Strom-

stärken, die durch die Ionisation zwischen Draht und Zylinder erzeugt werden.

Zur Ladung des Drahtes befand sich seitwärts im Zylinderrohr eine runde Öffnung. Nach geschehener Ladung, also während der Beobachtung war diese Öffnung durch ein vorschiebbares Messingstück verschlossen. Die Ladung geschah mittels Zambonischer Säule, deren Pol direkt in jene Öffnung eingeführt wurde.

Elektroskop, Messingrohr und alle in der Nähe der Beobachtung befindlichen Gegenstände waren zur Erde abgeleitet, so daß eine hinreichende Konstanz der Kapazität des Systems gesichert war, welche die Vorbedingung für die Gültigkeit der Formel $i_1 : i_2 = t_2 : t_1$ bildet.

§ 3. Der Absorptionskoeffizient als Funktion der Schichtdicke.

Bestimmt wurde zunächst die Abnahme der Stromstärke im Ionisationsraum als Funktion der durchstrahlten Schichtdicke. Als Absorptionsmaterial dienten Bleiplatten, welche nach und nach auf die obere Öffnung des Zylinderrohres M gelegt wurden. Die quadratischen Bleiplatten besaßen eine Kantenlänge von 7 cm; die Dicke der Platten variierte zwischen 0,05 cm und 0,3 cm. Beobachtet wurden jedesmal die Zeiten, in denen das Elektroskop einen bestimmten, stets gleichen Potentialverlust anzeigte. Durch Logarithmierung und Differentiation nach der Schichthöhe h folgt aus der Gleichung:

$$i = i_0 \, e^{-\varkappa h},$$

in der i_0 die Stromstärke bei einer Schichthöhe $h = 0$, i die Stromstärke bei der Schichthöhe $h = h$, $\varkappa$ den Absorptionskoeffizienten bedeutet, mit Benutzung der Proportionalität zwischen Stromstärken und Entladungszeiten wiederum die Gleichung:

$$\frac{d \lg \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{T}\right)}{d h} = -\left(\varkappa + h \frac{d \varkappa}{d h}\right) = K.$$

Der „scheinbare Absorptionskoeffizient K" erscheint wiederum als Tangente der Kurve, deren Ordinaten durch die Logarithmen der reziproken Werte der Entladungszeiten, deren Abszissen durch die Schichthöhen gegeben sind.

Die Tabelle IX enthält in der ersten Reihe die Höhen h der durchstrahlten Bleischicht, in der zweiten die dazu gehörigen Entladungszeiten t und in der dritten die Logarithmen der reziproken

Entladungszeiten. Um positive Werte der Logarithmen zu erhalten, wurden dieselben mit einer Konstanten C multipliziert. Aus der Tabelle folgt, daß für den Absorptionsbereich der γ-Strahlen die in den Formeln vorkommende Größe $\frac{d\varkappa}{dh}$, die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Schichthöhe, sehr gering ist. Der Faktor $h\frac{d\varkappa}{dh}$ ist sehr klein und kann gegen $\varkappa$ vernachlässigt werden. Die Zahlen der vierten Reihe der Tabelle geben demnach die absoluten Werte des „wahren Absorptionskoeffizienten $\varkappa$".

Tabelle IX.

h cm	t sec	$\lg\left(\frac{1}{t} - \frac{1}{T}\right) \cdot C$	$\varkappa$ cm^{-1}
0,039	24,7	2,04	—
0,096	77,3	1,54	5,05
0,1511	85,4	1,49	1,29
0,2485	93	1,44	—
0,4022	114,5	1,35	0,4045
0,5472	125,1	1,30	—
0,7492	126,5	1,30	0,2935
1,0377	164,5	1,17	—
1,3376	191,2	1,09	0,273
1,6421	217,4	1,03	—
1,9336	254,3	0,95	—
2,2346	301,5	0,86	0,2605
2,5344	326,6	0,81	—
2,8374	407	0,68	—
3,1301	470	0,59	—
3,4221	478,3	0,58	0,2505
3,7311	525	0,52	—
4,3506	657	0,34	—
4,6586	705,6	0,29	0,246
4,9696	832	0,13	—

In Figur 9 sind für die Kurve I die Schichthöhen h als Abszissen die Logarithmen der reziproken Entladungszeiten als Ordinaten eingetragen. Die Kurve zeigt die Abhängigkeit der Stromstärke von der, Höhe der durchstrahlten Schicht. Für einige Punkte dieser Kurve sind die Absorptionskoeffizienten als Tangenten an die Kurve I berechnet und in der vierten Reihe der Tabelle IX eingetragen. Als Ordinatenwerte sind die Absorptionskoeffizienten in Figur 9 eingetragen; ihre

Verbindungslinie (Kurve II) veranschaulicht die Veränderung des Absorptionskoeffizienten mit der Schichthöhe. In dieser Kurve zeigt sich die völlige Konstanz des Absorptionskoeffizienten für die äußerst durchdringenden γ-Strahlen. Die Konstanz tritt schon bei einer Schichtdicke von ungefähr 1,6 cm Blei ein. Es zeigt sich eine völlige Homogenität dieses Teiles der γ-Strahlen.

In dieser dauernden Homogenität der Strahlung dürfte aber ein Beweis dafür liegen, daß die äußerst durchdringenden γ-Strahlen und

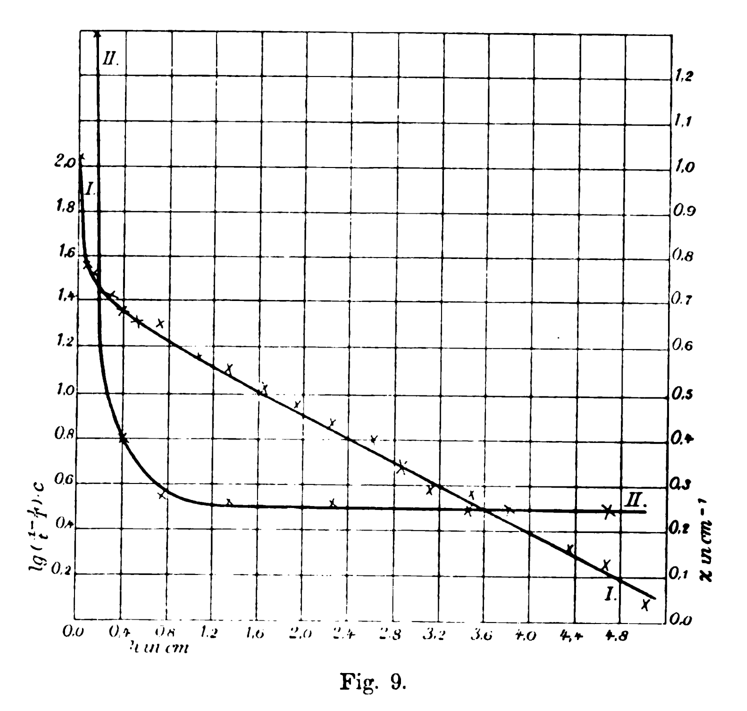


Fig. 9.

die γ-Strahlen überhaupt aus Röntgenstrahlen und nicht aus Kathodenstrahlen bestehen.

Fallen nämlich Kathodenstrahlen auf ein materielles Medium, oder dringt ein Kathodenstrahlbündel in ein materielles Medium ein, so findet an den materiellen Teilchen eine diffuse Zerstreuung des Strahlenbündels statt.[1]) Die Zerstreuung ist um so geringer, je größer die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist. Bei einer solchen Zerstreuung wird ein Teil der Energie der Kathodenstrahlteilchen abgegeben; nach dem Zu-

1) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. S. 339.

sammenstoß werden sie mit geringerer Energie, mit geringerer Geschwindigkeit sich fortbewegen als zuvor. Trifft also ein Bündel homogener Kathodenstrahlen einen festen Körper und durchdringt in ihm eine große Dicke, so wird mit zunehmender Dicke der Schicht die Zerstreuung zunehmen; es werden mehr und mehr Teilchen Zerstreuung und Geschwindigkeitsabnahme erleiden; beim Austritt aus dem festen Körper werden die Strahlen nicht mehr ein homogenes Bündel von Strahlen gleicher Geschwindigkeit bilden, sondern in dem Bündel werden Strahlen mit den verschiedensten Geschwindigkeiten, von der ursprünglichen hinab bis zum Nullwert, vorkommen. Je kleiner aber die Geschwindigkeit ist, um so größer ist die Absorption und um so größer ist der Absorptionskoeffizient. Das ursprünglich homogene Bündel ist also inhomogen geworden; der Absorptionskoeffizient der Strahlen wird wachsen mit wachsender Schichthöhe. — In der obigen Anordnung hat die Strahlung große Dicken des absorbierenden Metalls durchdrungen. Die Homogenität ist völlig erhalten geblieben; es können in den betrachteten Strahlen also keine Kathodenstrahlen vorliegen. Wäre es der Fall, so könnte der Absorptionskoeffizient nicht konstant bleiben, sondern müßte nach Erreichung eines Minimums wieder wachsen mit wachsender Schichtdicke.

Diesen Ausführungen gemäß darf die dauernde Homogenität der γ-Strahlung, die dauernde Konstanz des Absorptionskoeffizienten der äußerst durchdringenden Strahlen des Radiums als Beweis angesehen werden für die Annahme, daß die γ-Strahlen identisch mit Röntgenstrahlen sind.

§ 4. Einfluß der Sekundärstrahlen.

Durchdringen γ-Strahlen einen beliebigen, materiellen Körper, so erregen sie in den einzelnen Teilchen derselben eine neue, sekundäre Strahlung. Diese bringt ebenfalls Ionisation in Gasen hervor; sie wirkt in den Ionisationsräumen also gleichzeitig neben der Primärstrahlung.

Wenn nun die γ-Strahlen bestimmte Schichtdicken verschiedener Metalle, die gemäß der Anordnung der Versuche dieser Arbeit auf der oberen Öffnung des Zylinderrohres M (Figur 8) lagern, durchdringen, so wird einmal der Absorptionskoeffizient der Primärstrahlen mit den verschiedenen Metallen variieren, andererseits wird aber auch die von den γ-Strahlen erzeugte Sekundärstrahlung bei jedem Metalle eine andere sein und in verschiedenem Maße die Resultate beeinflussen. Dieser Einfluß der Sekundärstrahlung ist zu eliminieren, um einwandsfreie Absorptionsresultate zu erhalten.

Zur Erzeugung der homogenen, zur Absorption benutzten γ-Strahlen

diente in allen Versuchen eine Bleischicht von 2,837 cm Dicke. Um nun den verändernden Einfluß jener Sekundärstrahlung zu vermeiden, wurde diese Bleischicht unmittelbar auf das Zylinderrohr gelegt, während die zu den einzelnen Versuchen benutzten Schichten der verschiedenen Metalle dann zwischen der Bleischicht und dem Radium eingebracht wurden. In den verschiedenen Metallen wurden zwar Sekundärstrahlen verschiedener Intensität erzeugt; da aber die Sekundärstrahlen leichter absorbierbar sind, so vermochten sie nicht die 2,837 cm starke Bleischicht zu durchdringen und in den Ionisationsraum zu gelangen. In ihm wirkte vielmehr nur die Primärstrahlung und die an den untersten Bleiplatten hervorgerufene Sekundärstrahlung. Da diese aber stets die gleiche Intensität hatte, war die veränderte Ionisation nicht eine Folge veränderter Sekundärstrahlung, sondern bildete ein direktes Maß für die veränderte, absorbierte Primärstrahlung.

In welcher Weise die Sekundärstrahlung die Resultate beeinflußt, ist an einem Beispiel in der Figur 10 gezeigt. Aluminiumplatten wurden einmal, wie vorhin erwähnt wurde, und wie alle späteren Absorptionsuntersuchungen ausgeführt sind, über der Bleischicht, also zwischen Bleischicht und Radium eingebracht; ein anderes Mal wurden die Metallplatten unter die Bleischicht, direkt auf den Metallzylinder gelegt. Deutlich erkennt man im zweiten Versuch (Kurve I) den Einfluß der Sekundärstrahlen. Die Stromstärke im Ionisationsraum wurde unter dem Einfluß der Sekundärstrahlen nach Einschaltung einer dünnen Aluminiumschicht vergrößert, trotzdem die Primärstrahlung zum Teil

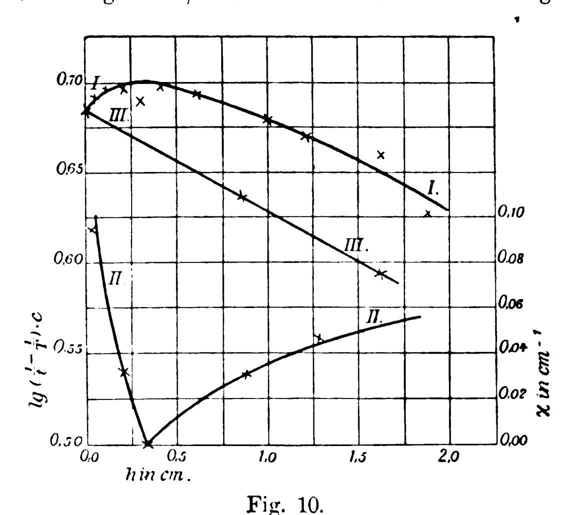


Fig. 10.

absorbiert und an Intensität verringert wurde. Erst bei der Einschaltung von 5 bis 7 mm Aluminium gewinnt die Logarithmenkurve (Kurve I der Figur 10) dieselbe Neigung wie die der andern Anordnung (Kurve III), bei der von Anfang an die Logarithmenkurve die gleiche Neigung, der Absorptionskoeffizient also den gleichen konstanten Wert beibehält. Aus der Logarithmenkurve der Sekundärstrahlung geht auch hervor, daß es sich in dieser Strahlung nicht um einen Oberflächeneffekt handelt. Der Effekt wächst zunächst noch mit wachsender Schichtdicke, um (bei Aluminium) bei etwa 2,5 mm sein Maximum zu erreichen.

Die Kurve II der Figur 10 stellt die Veränderung des Absorptionskoeffizienten mit der Schichtdicke dar für den Fall, daß die Wirkung der Sekundärstrahlen nicht eliminiert wird. Er nimmt zunächst ab, erreicht ein Minimum, um dann wieder zu wachsen und erst bei einer Schicht von ungefähr 1,75 cm einen konstanten Wert anzunehmen.

§ 5. Der Absorptionskoeffizient als Funktion der Dichte.

Zweierlei ist nach den vorherigen Paragraphen bei der Angabe der im folgenden verzeichneten Resultate der Absorption der γ-Strahlen in festen Körpern zu beachten:

1. Durch die Absorption der γ-Strahlen in Blei ist erwiesen, daß diejenigen γ-Strahlen, die fähig sind, noch 2,837 cm Blei zu durchdringen, ein homogenes Strahlenbündel bilden. Dieses homogene Strahlenbündel diente zur Bestimmung der Absorptionsverhältnisse.

2. Die in den verschiedenen Metallen erzeugten Sekundärstrahlen, die verschiedene Intensität besitzen, wurden durch Absorption in der Bleischicht unwirksam gemacht, bevor sie in den Ionisationsraum ge-

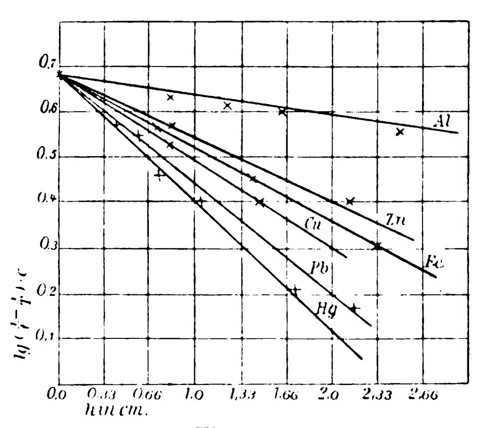


Fig. 11 a.

langten. Die Bleischicht befand sich aus diesem Grunde direkt auf dem Zylinderrohr; die Schichten der absorbierenden Metalle wurden zwischen Radium und Bleischicht eingeschaltet.

Die zur Absorption benutzten Metallschichten bestanden in einzelnen quadratischen Platten von 7 cm Kantenlänge. Die Schichthöhe

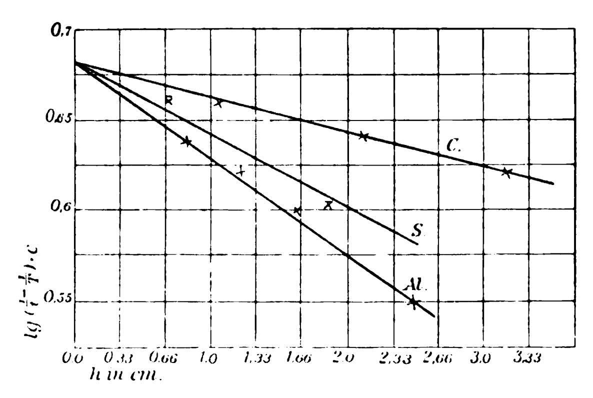


Fig. 11 b.

wurde für die einzelnen Metalle meistens bis zu 2 cm ausgedehnt. Quecksilber wurde in kleinen Glasgefäßen in die Absorptionsstellung gebracht; die Absorption des Glases wurde berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Schichthöhe wurde wiederum veranschaulicht (Figuren 11) durch Eintragung der Logarithmen der Differenzen der reziproken Entladungszeiten als Ordinaten und der Schichthöhen als Abszissen in ein Koordinatensystem. Die Kurven sind völlig gerade Linien; sie ordnen sich nach der Dichte der Metalle. Die Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlen für die einzelnen Metalle sind direkt

Tabelle X.

Material	A	d	h cm	$\varkappa$ cm^{-1}	$\varkappa/d$
Quecksilber	200	13,6	1,73	0,2829	0,0208
Blei	206,9	11,3	2,13	0,2409	0,0213
Kupfer	63,6	8,4	1,50	0,1908	0,0226
Eisen	55,9	7,54	2,33	0,1591	0,0211
Zink	65,4	7,05	2,1	0,1410	0,0201
Aluminium	27,1	2,72	2,5	0,0543	0,0200
Schwefel	32	2	1,8	0,0404	0,0202
Kohle	12	1,4	3,2	0,0206	0,0150

Tabelle XI.

Autor	Rutherford		Mc Clelland		Wigger	
Bemerkungen	Absorption in dünnen Metallschichten		Absorption in 0,8 cm Blei (konstante Schicht) und 1,25 cm Metall		Absorption der Strahlen, die 2,8 cm Blei durchdrungen haben; Wirkung d. Sekundärstrahlen eliminiert	
Material	$\varkappa$ cm^{-1}	$\varkappa/d$	$\varkappa$ cm^{-1}	$\varkappa/d$	$\varkappa$ cm^{-1}	$\varkappa/d$
Quecksilber .	0,92	0,068	0,493	0,036	0,283	0,0208
Blei	0,77	0,068	0,440	0,037	0,241	0,0213
Zinn	0,38	0,052	—	—	—	—
Kupfer . . .	0,31	0,035	—	—	0,191	0,0226
Eisen	0,28	0,039	—	—	0,159	0,0211
Zink	0,28	0,039	0,236	0,033	0,141	0,0201
Aluminium . .	—	—	0,104 (0,75 cm Al)	0,038 (0,75 cm Al)	0,054	0,0200
Schwefel . . .	—	—	—	—	0,040	0,0202

durch die Neigung der Geraden gegen die Horizontale gegeben. Tabelle X enthält die auf diese Weise erhaltenen Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ für verschiedene feste Körper in ihrer vierten Reihe, während die erste und die zweite Reihe die dazu gehörigen Atomgewichte A und Dichten d der Körper bringen und die dritte Reihe die Schichthöhen h anzeigt, für welche die Absorptionskoeffizienten bei den verschiedenen Metallen berechnet sind.

In der letzten Reihe endlich folgt in der Tabelle die Zusammenstellung des Quotienten $\varkappa/d$, des Verhältnisses des Absorptionskoeffizienten zur Dichte, für die verschiedenen Körper. Aus diesen Zahlen folgt, daß für die äußerst durchdringenden γ-Strahlen der Absorptionskoeffizient völlig proportional der Dichte ist. Das Verhältnis $\varkappa/d$ ist für alle Körper eine Konstante und variiert nicht mehr mit der Dichte der Körper.

Die Abweichungen einzelner Beobachtungspunkte von der Geraden bei den leichteren Metallen, insbesondere die Abweichungen für Kohle vom allgemeinen Gesetz sind durch Beobachtungsfehler zu erklären, da es sich bei der Beobachtung der Entladungszeiten bei verschiedenen Schichtdicken im Falle der leichteren Metalle um nur äußerst geringe Differenzen, oft nur um Differenzen von wenigen Sekunden handelte.

In Tabelle XI ist noch eine Zusammenstellung der Werte des Absorptionskoeffizienten und der Werte des Verhältnisses $\varkappa/d$ verzeichnet, wie dieselben in den früheren Arbeiten von Rutherford und Mc Clelland, und wie dieselben in den vorliegenden Untersuchungen gefunden wurden.

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei der Angabe der Absorptionskoeffizienten eine Angabe der Bedingungen und der näheren Verhältnisse, die den Absorptionsuntersuchungen zugrunde liegen, durchaus notwendig ist. Die Angabe des Absorptionskoeffizienten für die γ-Strahlen hat **nur Sinn, wenn gleichzeitig genau die durchstrahlte Schichtdicke verzeichnet ist und wenn ferner angegeben ist, ob die Einwirkung der Sekundärstrahlen berücksichtigt ist oder nicht.**

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Göttingen auf Anregung des Herrn Geh. Regierungsrats Professor Dr. Riecke und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. J. Stark ausgeführt.

Berichte.

Die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente.

Von **Norman R. Campbell.**

Einleitung.

§ 1. Auf den folgenden Blättern soll der Versuch gemacht werden, in möglichst zwingender Weise den Beweis zugunsten der Anschauung zu führen, daß die Radioaktivität eine Eigenschaft ist, welche nicht auf die sogenannten radioaktiven Elemente — Radium, Thorium, Uranium, Aktinium u. d. a. — beschränkt ist, sondern vielmehr eine allgemeine Eigenschaft aller Materie darstellt. Die Akten über diesen Punkt sind zurzeit noch nicht geschlossen. Die Frage ist indessen von so außerordentlicher Wichtigkeit, daß es einer Entschuldigung für die Breite, mit welcher sie hier behandelt werden soll, um so weniger bedarf, als — wenigstens soweit mir bekannt — eine allgemeine Diskussion dieser Materie noch nicht angeschnitten worden ist.

Bevor wir in die Untersuchung der Einzelheiten der vorliegenden Frage eintreten, dürfte es sich empfehlen, darauf hinzuweisen, daß eine derartige Hypothese eine beträchtliche Stütze a priori hat. Professor Schuster[1]) hat nämlich darauf hingewiesen, daß jede allgemeine Eigenschaft, wie z. B. der Magnetismus, die jemals als irgend einem Element eigentümlich gefunden worden ist, sich in der Folge als allen Elementen in größerem oder geringerem Grade gemeinsam herausgestellt hat. Damit ist natürlich nur gesagt, daß die Struktur der verschiedenen Elemente nur dem Grade und nicht der Art nach verschieden ist. Die Anhänger der Elektronentheorie der Konstitution der Materie, wie sie von Lorentz, Larmor, Thomson u. a. ausgearbeitet worden ist, werden einem derartigen Satze bereitwillig beipflichten. Wenn tatsächlich, wie es diese Theorie annimmt, die Radioaktivität herrührt von einer langsamen Veränderung in der inneren Energie des Atoms, welche zur Unbeständigkeit und zu schließlichem Zerfall führt, so muß ein derartiger Zerfall das letzte Schicksal aller Elemente, und nicht nur des Radiums sein. Es scheint mir sonach das onus probandi denjenigen obzuliegen.

1) Brit. Assoc. Rep. 1903, S. 538.

welche an der Ansicht festhalten wollen, daß die Materie nicht radioaktiv ist.

Es ist jedoch auch wohl möglich, daß die Energie, welche beim Zerfall gewöhnlicher Elemente in Freiheit gesetzt wird, zu klein sein könnte, um die Ionisation zu erzeugen, durch welche die Anwesenheit so geringer Mengen Radium nachgewiesen wird. In diesem Falle würde zwar alle Materie zerfallen, doch würde sie nicht alle radioaktiv sein.

Wenden wir uns indessen dem positiven Beweis unserer Hypothese zu.

Historisches.

§ 2. Die so lange Zeit hindurch erörterte Frage, ob reine Luft irgend welche elektrische Leitfähigkeit besitzt, ohne einem ionisierenden Agens ausgesetzt zu sein, fand im Jahre 1900 ihre endgültige Erledigung durch Geitel[1]) und Wilson.[2]) Diese Beobachter stellten nicht nur die Existenz einer solchen Leitfähigkeit fest, sondern sie fanden auch, daß dieselbe auf Ionisation beruhte. Es ließ sich nämlich unabhängig von der Spannung ein Sättigungsstrom herstellen.

Wilson untersuchte auch die Beziehung zwischen Druck und Leitfähigkeit und sprach die Ansicht aus, daß wahrscheinlich die Ionisierung beruhe auf Strahlen, welche von den Gefäßwandungen ausgehen.

Bald darauf wiesen Elster und Geitel[3]) das Vorhandensein von Radiumemanation in der Luft nach und führten auf diese Emanation und auf die von derselben hervorgebrachte Aktivität die „spontane Ionisation" zurück. Ihre Schlußfolgerungen sind von vielen anderen Experimentatoren bestätigt worden, welche überall in Erde, Luft und Wasser Radiumemanation verteilt gefunden haben. Es unterliegt keinem Zweifel, daß ein Teil der spontanen Ionisierung zurückzuführen ist auf diejenige Ursache, welcher die genannten Forscher sie zugeschrieben haben.

Etwa ein Jahr später zeigten dann Rutherford und Cooke[4]) einerseits und Mc Lennan und Burton[5]) andererseits, daß die spontane Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße dadurch verringert werden kann, daß man das Gefäß mit dicken Bleischirmen umgibt. Diese Tatsache stimmte gut überein mit der von Elster und Geitel

1) Phys. Zeitschr. **2**, 116, 1900.
2) Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**. 32, 1901.
3) Phys. Zeitschr. **2**, 590, 1901.
4) Amer. Phys. Soc., Dec. 1902; Phys. Rev. **16**, 183, 1903.
5) Phys. Rev. **16**, 184, 1903.

gegebenen Erklärung, denn die Schirme mußten die Intensität derjenigen Strahlen herabsetzen, welche von der Emanation in der außerhalb befindlichen Luft ausgehen. Später zeigte indessen Cooke[1]), daß etwa 30 Proz. der Ionisation zurückblieben, wie dick auch der angewandte Schirm sein mochte. Dieser Restbetrag muß entweder von den Gefäßwandungen herrühren, oder von der Luft im Innern des Gefäßes, oder möglicherweise auch von dem als Schirm dienenden Blei.

§ 3. Daß die erste dieser Alternativen richtig wäre, darauf schienen einige Versuche von Patterson[2]) hinzudeuten. Da indessen seither seine Ergebnisse bei der Wiederholung durch andere Experimentatoren nicht ganz bestätigt worden sind, so dürfte es sich empfehlen, auf sie nicht zu viel Gewicht zu legen.

Der Einfluß der Gefäßwandungen wurde nun aber von Strutt[3]), Mc Lennan und Burton[4]) und Cooke[5]) in schneller Aufeinanderfolge endgültig bewiesen. Alle diese Physiker fanden, daß die spontane Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße mit dem Material variierte, aus welchem die Wandungen gemacht waren. Es ist danach sicher, daß ein Teil der ionisierenden Strahlen von den Wänden kommen muß. Spätere Versuche von Righi[6]) haben zu dem gleichen Ergebnis geführt.

§ 4. Wir haben es sonach also mit den folgenden Agentien zu tun, welche spontane Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße hervorbringen:

(*A*) mit der Emanation in der Luft im Innern des Gefäßes;

(*B*) mit der Emanation in der Luft außerhalb des Gefäßes und den Spuren von Radium, welche in den Mauersteinen des Gebäudes und den umgebenden Gegenständen verteilt sind;

(*C*) mit Strahlen von den Gefäßwandungen.

(*A*) und (*B*) sind zweifellos wichtige Ursachen für die Ionisierung, und wir werden ihnen bei der Deutung der weiter unten zu beschreibenden Versuche Rechnung zu tragen haben. Indessen berühren sie unseren augenblicklich vorliegenden Gegenstand nicht unmittelbar. Sie können nicht die einzigen Ursachen der Ionisierung bilden, und wenn die Radioaktivität gewöhnlicher Metalle irgendeine Rolle bei den Er-

---

1) Phil. Mag., Oct. 1903, S. 403.
2) Fehlt im engl. M. S.
3) Nature, Feb. 19., 1903.
4) Nature, Feb. 26., 1903.
5) Nature, Apr. 2., 1903.
6) Cim., Jan. 1905, S. 53.

scheinungen spielt, welche wir hier betrachten, so wird sich ihre Wirkung unter den Ursachen (*C*) geltend machen.

(*C*) die Strahlen von den Gefäßwandungen können aus mehreren möglichen Quellen stammen:

1. Aus erregter Aktivität, welche sich aus der Emanation in der Luft an den Wänden niedergeschlagen hat;

2. Aus sekundärer Strahlung, welche durch die äußere Strahlung erregt worden ist;

3. Aus einem Vorgang der Aussendung von Strahlen, welcher keine Radioaktivität ist (unter Radioaktivität verstehe ich einen Vorgang der Aussendung von Strahlen, welcher begleitet wird von Erscheinungen ähnlich denjenigen, welche uns zu der Anschauung geführt haben, daß die Aktivität des Radiums von einem Zerfall des Atomes herrührt);

4. Aus dem Vorhandensein minimaler Spuren radioaktiver Elemente in dem Material der Wandungen;

5. Aus einer dem Material der Wandungen spezifisch eigentümlichen Radioaktivität.

Diskussion.

§ 5. Betrachten wir jede dieser möglichen Quellen der Reihe nach für sich allein:

1. Die erregte Aktivität, welche auf allen Oberflächen niedergeschlagen wird, die eine beträchtliche Zeit hindurch der Atmosphäre ausgesetzt sind, läßt sich leicht dadurch beseitigen, daß man die Oberfläche des Materials abschabt, bevor man seine Aktivität mißt. Diese Vorsichtsmaßregel ist bestimmt von Righi[1]), von Wood und von mir[2]) beobachtet worden, aber der Einfluß der Wandungen wird dadurch nicht beseitigt. Andere Experimentatoren erwähnen im allgemeinen nicht, ob ihre Wandungen in dieser Weise gereinigt waren oder nicht; diese Aktivität kann aber meist nur einen Teil der gesamten beobachteten Aktivität ausmachen.

§ 6. 2. Das Vorhandensein einer sekundären Strahlung, welche an den Wandungen des Gefäßes durch die Strahlung von außen (*B*) erregt wird, ist von Wood[3]) nachgewiesen und durch meine eigenen Versuche[4]) bestätigt worden. Dieselben Untersuchungen erbringen auch den Beweis dafür, daß es nicht der einzige Einfluß der Gefäßwandungen

1) a. a. O.

2) s. weiter unten.

3) Phil. Mag., Apr. 1905, S. 550.

4) Vergl. § 17.

sein kann. Wood schützte ähnliche Gefäße aus verschiedenem Material durch denselben dicken Schirm. Wäre keine sekundäre Strahlung vorhanden gewesen, so würde die absolute Abnahme in der Ionisierung, welche durch den Schirm hervorgebracht wurde, für alle Gefäße dieselbe gewesen sein, denn die einzige Wirkung des Schirmes würde darin bestanden haben, die für alle Gefäße gemeinsame äußere Strahlung herabzusetzen. Wäre andererseits die sekundäre Strahlung der einzige Effekt der Wandungen, so würde das Verhältnis der Abnahme zur ursprünglichen Ionisation für alle Gefäße das gleiche gewesen sein, denn es würden die von den Wandungen ausgehenden Strahlen und die äußere Strahlung, die einzigen Quellen der Ionisation im gleichen Verhältnis herabgemindert worden sein. Wood fand nun aber, daß die Abnahme keinem dieser Gesetze gehorchte, und er schloß daher, daß ein Teil des Wandungseinflusses Sekundärstrahlung und ein anderer Teil auf irgend welcher sonstigen Ursache beruhend sei.[1])

§ 7. 3. Ich kenne nur zwei vorgeschlagene Erklärungsweisen, welche unter diesen Abschnitt fallen.

a) Professor Armstrong[2]) meinte, daß die Ursache der Ionisation in geschlossenen Gefäßen in einer langsamen chemischen Wirkung gefunden werden dürfte, welche zwischen den Gefäßwandungen und dem Gase vor sich gehen sollte.

Dieser Ansicht entgegen stehend haben wir die Beobachtungen Pattersons[3]), nach denen die Ionisation bei konstantem Druck von der Temperatur unabhängig ist, sowie das von Wilson[4]) gefundene Ergebnis, daß die Ionisation in demselben Gefäß bei Füllung mit verschiedenen Gasen eine solche ist, wie sie zu erwarten wäre unter der Annahme, daß der Unterschied zwischen den verschiedenen Gasen nur auf ihrem verschiedenen Absorptionsvermögen für die ausgesandten Strahlen beruht, und nicht auf einer chemischen Verbindung zwischen den Wandungen und dem Gase.

Andererseits liegt, obschon chemische Reaktionen bekanntermaßen freie Ionen hervorbringen können, kein Anzeichen dafür vor, daß sie ionisierende Strahlen hervorbringen können, und wir werden weiter unten sehen, daß Strahlen von begrenzter Durchdringungsfähigkeit von den Wandungen emittiert werden.

1) s. a. § 18.
2) Nature, March 3., 1903.
3) Phil. Mag., Aug. 1903, S. 231.
4) Proc. Roy. Soc. 69, 277, 1901.

b) Mc Lennan und Burton[1]) deuten daraufhin, daß die Strahlung von den Wandungen ähnlich sein könnte derjenigen, welche von Metallen bei der Rotglut ausgesandt wird. Wenn indessen das Gesetz, welches Temperatur und Strahlung miteinander verbindet, bei gewöhnlichen Temperaturen gültig bleibt, so würde die zu erwartende Aktivität bei weitem zu klein sein. Außerdem würde ein großer Unterschied in der Stromstärke zu erwarten sein, wenn man sein Zeichen ändert; aber alle Beobachtungen zeigen, daß die Intensität des Sättigungsstromes vom Vorzeichen unabhängig ist.

§ 8. 4. Strutt hat in seiner Originalabhandlung[2]) zur Erklärung seiner Ergebnisse die Ansicht aufgestellt, daß die Aktivität der Wandungen herrühren könne von Spuren radioaktiver Verunreinigungen in denselben. Seine Annahme hat eine beträchtliche Stütze erfahren und den Beifall so gewichtiger Autoritäten gefunden wie Elster und Geitel.

Es muß zugestanden werden, daß sie a priori eine bedeutende Wahrscheinlichkeit für sich hat. Elster und Geitel haben das Vorkommen von Radium in jeder von ihnen untersuchten Bodenprobe und in vielen anderen Substanzen nachgewiesen. Thomson[3]) hat dasselbe Element in so verschiedenartigen Substanzen wie Mehl, Tonerde und reiner Kieselsäure gefunden. Radium und seine Emanation treten fast überall auf, und es ist eine sehr plausible Annahme, daß die Erze, aus denen die bei diesen Versuchen benutzten Metalle gewonnen wurden, ebenfalls von der gleichen Verunreinigung durchsetzt gewesen sind.

Ich bin nun nicht in der Lage abzustreiten, daß Spuren von Radium in gewöhnlichen Metallen vorkommen können, indessen glaube ich, daß gewichtige Anzeichen dafür vorliegen, daß diese Menge nicht ausreichend ist, um die beobachtete Aussendung ionisierender Strahlen hervorzubringen. Für diese Überzeugung liegen zwei Hauptgründe vor.

Der erste derselben ist, daß keinerlei Anzeichen dafür vorhanden sind, daß die gewöhnlichen Metalle, welche bei Versuchen über spontane Ionisation benutzt worden sind, gewöhnlich durch radioaktive Beimengungen verunreinigt sind. Man hat Radiumemanation an manchen auffälligen Stellen gefunden, aber meines Wissens niemals in den gewöhnlichen käuflichen Metallen. Strutt[4]) erhielt beträchtliche Mengen

1) Phil. Mag., Sept. 1903, S. 344.
2) Nature, Feb. 19., 1903.
3) Brit. Assoc. Rep. 1904.
4) Phil. Mag., Jul. 1903, S. 113.

Emanation aus Quecksilber, aber Bumstead und Wheeler[1]) wiederholten seine Versuche nach einer genaueren Methode und waren vollkommen außerstande, irgendwelche Spuren zu entdecken. Es scheint vernünftiger, anzunehmen, daß es sich in Strutts Falle um eine Ausnahme gehandelt hat, da Quecksilber in seiner Eigenschaft als Flüssigkeit leicht irgend ein Gas absorbiert haben kann, mit dem es in Berührung gekommen ist.

Professor Thomson erwähnt in seiner oben angeführten Arbeit ausdrücklich, daß es ihm nicht gelungen sei, aus Zink, Zinn, Blei, Wismut und Kupfer, oder aus den Salzen dieser Metalle irgend welche Emanation zu gewinnen. Righi[2]) konnte kein Zeichen einer Emanation aus den von ihm verwandten Metallen finden. Wood[3]) war außerstande, irgend welche Emanation aus Blei, Zink oder Zinn zu entdecken. Ich selbst erhielt ein negatives Ergebnis bei denselben Metallen und habe kürzlich Versuche an Blei angestellt mit einem Apparat von der größten Empfindlichkeit, die ich herzustellen vermochte. 1500 g derselben Bleisorte, welche in den Versuchen des § 18 zur Verwendung kam, wurden in Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde gründlich ausgekocht, um jegliche etwa zufällig hinein gelangte Emanation auszutreiben, und dann in eine Flasche gebracht, welche sie bis auf 500 cm^3 ausfüllte. Die Luft aus dieser Flasche konnte in ein Prüfgefäß abgefüllt werden, in dessen Ionisierungszustand eine Änderung von 2 Proz. mit absoluter Sicherheit hätte entdeckt werden können. Wenn Luft durch die Lösung in das Prüfgefäß gesaugt wurde, so konnte keine Änderung in der Ionisierung entdeckt werden. Die Lösung wurde dann 24 Tage aufbewahrt, also lange genug um alles etwa vorhandene Radium in radioaktives Gleichgewicht gelangen zu lassen. Danach wurden die 500 cm^3 Luft über der Lösung in das Prüfgefäß übergeführt, aber die Ionisierung stieg nicht mehr als um 1 Proz.

Man kann leicht berechnen, welcher Zuwachs an Ionisierung durch die Emanation hätte hervorgebracht werden müssen, wenn die gesamte Aktivität des Bleis auf die Gegenwart von Radium zurückzuführen gewesen wäre. Aus den Daten des § 18 findet man, daß die benutzte Bleimenge sekundlich $2{,}1 \times 10^8$ Ionen hervorbrachte. Würde diese Ionisation von Radium in radioaktivem Gleichgewicht erzeugt worden sein, so würde ein Viertel davon von der Emanation herrühren, während

1) Am. Journ. of Sc. **17**, 110, 1904.
2) a. a. O.
3) a. a. O.

der Rest durch Radium, Radium *A* und Radium *C* hervorgebracht worden wäre. Die Emanation für sich allein würde danach in der Sekunde $0{,}5 \times 10^8$ Ionen hervorgebracht haben. Der normale Strom durch das Prüfgefäß entsprach einer Ionenproduktion von etwas weniger als 10^5 Ionen in der Sekunde. Die Emanation hätte also den Strom mindestens 500fach verstärken müssen. Da nun die beobachtete Änderung, unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen, weniger als 2 Proz. betrug, so scheint es unmöglich, der Gegenwart von Radium irgend welchen beträchtlichen Anteil an der Aktivität des Bleis zuzuschreiben.

§ 9. In dem oben Gesagten ist natürlich kein Gegenbeweis gegen das Vorhandensein irgend eines radioaktiven Elementes enthalten, welches keine Emanation aussendet, wie etwa Uranium. Andererseits liegt kein positiver Beweis für eine solche Annahme vor. Alle Arbeiten von Elster und Geitel, Thomson, Adams[1]) u. a. laufen darauf hinaus, zu beweisen, daß das universell verbreitete Element Radium ist, wie es identifiziert ist durch die Lebensdauer seiner Emanation und seiner Zerfallsprodukte. Uranium, welches keine Emanation aussendet, würde, um die beobachteten Wirkungen hervorbringen zu können, in hinreichend großen Mengen vorhanden sein müssen, um durch chemische Methoden nachweisbar zu sein.

Die folgenden Argumente sprechen indessen gegen das Vorhandensein jeglicher radioaktiver Verunreinigungen überhaupt.

§ 10. Das Verhältnis der Intensitäten der von verschiedenen Metallen ausgesandten Strahlung zeigt für verschiedene Proben desselben Metalls eine bemerkenswerte Konstanz. Righi, Wood und ich haben alle diesen Punkt untersucht und haben zwischen zwei Proben niemals eine Änderung von 20 Proz. gefunden.

Die einzige Ausnahme macht Strutt; er fand nämlich große Unterschiede zwischen verschiedenen Proben von Zinn- und Platinfolie. Es ist indessen zu beachten, daß er die Oberflächen dieser beiden Materialien nicht mit Sandpapier gereinigt haben kann, und daß sich daher möglicherweise ein Niederschlag von erregter Aktivität auf ihnen befand, herrührend von irgend welcher Radiumemanation, mit der sie in Berührung gewesen sind. In dem Gebäude, in welchem Strutt gearbeitet hat, sind große Mengen Radium benutzt worden, und Eve[2]) hat die Gefahren klargelegt, welche das Arbeiten an solchen Orten in

1) Phil. Mag., Nov. 1903, S. 563.
2) Nature, March 16., 1905, S. 460.

sich birgt. Wir haben bereits gesehen, daß Strutt Radiumemanation in Quecksilber gefunden hat, wo andere Forscher außerstande gewesen sind, es zu entdecken. Experimente über diesen Gegenstand sind ohne Wert, sofern nicht alle Vorsichtsmaßregeln gegen Verunreinigung durch Radium getroffen worden sind.

Des weiteren ist die Aktivitätsreihe, in welche die verschiedenen Metalle von verschiedenen Beobachtern eingeordnet werden, angenähert die gleiche. Alle setzen übereinstimmend Blei an die erste Stelle, Zinn und Eisen in die Mitte, und Zink, Aluminium und Glas unten an. Daß die Reihenfolge nicht immer ganz genau dieselbe ist, läßt sich auf Grund der Ergebnisse des § 6 leicht erklären. Infolge der Anwesenheit sekundärer Strahlung wird die Aktivität der Wandungen mit der Intensität der äußeren Strahlung variieren, welche ihrerseits sich zweifellos von Ort zu Ort ändert. Wo sie groß ist, werden Metalle, welche eine starke sekundäre Ionisierung liefern, die Tendenz zeigen, in der Reihe einen Platz oberhalb derjenigen einzunehmen, welche nur eine geringe Ionisierung ergeben. Überdies ist es aus Gründen, welche im § 19 erörtert werden sollen, unmöglich, die quantitativen Ergebnisse verschiedener Experimentatoren zu vergleichen, wenn dieselben nicht Gefäße von denselben Dimensionen benutzt haben. Wood verwandte Gefäße, welche den von Strutt gebrauchten ganz ähnlich waren, und aus der folgenden Tabelle I [1]) wird erhellen, wie eng ihre Resultate miteinander übereinstimmen.

Tabelle I.

Material	Ionisierung	
	Wood	Strutt
Blei	5,2	4,2
Eisen	4,7	4,4—6,3
Aluminium . . .	2,7	2,7
Zink	2,3	2,3

Nun ist die Aktivität solcher Substanzen, wie z. B. Bodenerde oder Mehl, in denen das Vorkommen von Radium sicher nachgewiesen worden ist, in verschiedenen Proben sehr stark verschieden. Die vorkommende Radiummenge scheint durchaus willkürlich zu sein und zeigt keinen Zusammenhang mit der Natur der Substanz. Zum Beweise hierfür brauche ich nur auf die oben angeführte Arbeit von Thomson zu verweisen. Die gute Übereinstimmung, welche zwischen verschiedenen Proben desselben Metalles gefunden wird, ist daher ein Einwand mehr

1) Phil. Mag., Apr. 1905, S. 565.

dagegen, die Aktivität Spuren einer Verunreinigung zuzuschreiben, und ein sehr gewichtiges Argument zugunsten der Annahme, daß die Aktivität eine dem Metall spezifisch eigentümliche Eigenschaft ist.

Direkter Beweis für die Hypothese.

§ 11. Wir haben nunmehr alle übrigen möglichen Quellen der ionisierenden Strahlung aus gewöhnlichen Materialien betrachtet, welche als solche angenommen worden sind, und wir haben sie alle unzulänglich gefunden. Es bleibt uns danach nur übrig, die Möglichkeit zu betrachten, daß gewöhnliche Metalle an und für sich radioaktiv sind, eine Annahme, welche, wie wir schon im ersten Paragraphen betont haben, sicherlich an und für sich nicht unwahrscheinlich ist. Indessen bedarf es eines experimentellen Beweises, bevor man sich derselben mit Zuversicht anschließen kann.

Wenn gewöhnliche Elemente radioaktiv sein sollten, so wäre nach Analogie mit dem Radium zu erwarten, daß sie α-, β- und γ-Strahlen aussenden; die Durchdringungsfähigkeit dieser Strahlen würde dann für irgendein Element konstant sein, aber von Element zu Element variieren; sie würde wahrscheinlich mit der Durchdringungsfähigkeit der entsprechenden Strahlen des Radiums vergleichbar sein.

Es ist auch möglich, daß wenigstens einige derselben eine Emanation abgeben. Dann dürfen wir hoffen, einiges Licht in unsere Frage zu bringen durch eine Untersuchung über die Natur der Strahlen und die Existenz von Emanationen.

§ 12. Für das Vorhandensein von Emanationen liegen wenig Anzeichen vor. Die Versuche, welche angezogen worden sind, um die Abwesenheit von Radiumemanation zu beweisen, scheinen auch die Abwesenheit spezifischer Emanationen der Metalle selbst zu beweisen, es sei denn, daß diese Emanationen von so kurzer Lebensdauer wären, daß die gewöhnlichen Methoden zum Nachweis derselben hier nicht anwendbar wären.

Andererseits werden die Beobachtungen von Mc Lennan und Burton[1]) über die anfängliche Änderung in der Ionisation in einem geschlossenen Gefäß, nachdem durch dasselbe ein Luftstrom geführt worden ist, von den Verfassern zur Stütze dieser Annahme herangezogen. Der von ihnen wahrgenommene anfängliche Abfall rührte ziemlich sicher von dem Zerfall von Radium A an der Oberfläche der Wandungen her. Der folgende Anstieg, dessen Betrag in den drei untersuchten Fällen

1) Phys. Rev. **16**, 184, 1903.

— Blei, Zinn und Zink — verschieden war, wurde von ihnen der Entstehung einer Emanation aus diesen Metallen zugeschrieben. Die Schlußfolgerung erscheint einleuchtend, doch muß darauf hingewiesen werden, daß andere Beobachter nicht die gleiche anfängliche Änderung gefunden haben. Righi[1]) fand nur eine Abnahme, welche er zurückführte auf die Einwirkung von Kohlensäure, mit welcher sein Gefäß gefüllt war, auf die Oberfläche der Wandungen. Bei meinen eigenen Versuchen habe ich niemals annähernd so große anfängliche Änderungen wahrgenommen wie die von Mc Lennan und Burton beschriebenen.

Wood gibt am Schlusse seiner mehrfach zitierten Arbeit auf Grund der Annahme einer Emanation eine interessante Erklärung für einige besondere Erscheinungen, welche man bei Behandlung der Metalloberflächen mit Säuren beobachtet. Man kann indessen seine Auslassungen kaum als positive Beweisgründe für das Vorhandensein einer Emanation heranziehen. Die ganze Frage erfordert eine weitere Untersuchung, welche sie demnächst durch Wood erfahren soll.

Aber selbst, wenn keine Emanationen vorhanden sind, so bildet ihre Abwesenheit kein Argument gegen die Hypothese der Radioaktivität gewöhnlicher Materialien.

Ich vermag keinen Grund für die Ansicht einzusehen, daß eines der Zerfallsprodukte jeder Substanz notwendigerweise ein Gas sein müsse. Wir haben ein radioaktives Element, das Uranium, welches keine Emanation aussendet, und es kann nicht bedeutungslos sein, daß es das am wenigsten aktive der Gruppe und somit den übrigen Elementen am ähnlichsten ist.

§ 13. Das Problem, die Natur der Strahlen zu bestimmen, welche gewöhnliche Metalle aussenden, ist eines, auf dessen Lösung meine eigenen Experimentaluntersuchungen gerichtet waren. Ein Bericht über meine vorläufigen Versuche ist im Aprilheft des Phil. Mag. 1905 erschienen. Der Schluß, zu dem ich gelangte, schien mir wichtig genug, um weitere Bestätigung zu erheischen, um so mehr als es möglich erschien, durch eine geringe Abänderung des Apparates zuverlässigere quantitative Ergebnisse zu erhalten. Diese letztere Versuchsreihe ist soeben erst beendet, und die erhaltenen Resultate sollen hier angegeben werden. Wegen weiterer Einzelheiten und wegen der Unsicherheiten der Untersuchung muß ich auf den ausführlichen Bericht verweisen, welcher etwa gleichzeitig mit diesem Artikel erscheinen dürfte.

§ 14. Wir wollen einen rechteckigen Kasten betrachten. Zwei

1) a. a. O.

seiner Kanten mögen die Längen c und b haben, während die Länge x der dritten Kante beliebig verändert werden kann. Die beiden zu x senkrechten Wände wollen wir die Endflächen nennen, die andern vier die Seitenflächen. Wir wollen annehmen, daß die Endflächen des Kastens aus demjenigen Metall gefertigt seien, dessen Strahlen wir untersuchen wollen, während die Seitenflächen aus irgendeinem beliebigen Material hergestellt sein sollen, welches keinerlei Ionisation erzeugt. Der ganze Kasten soll von Schirmen von hinreichender Stärke umgeben sein, um alle äußere Strahlung abzuschneiden, und es soll in der in dem Kasten befindlichen Luft keine Emanation enthalten sein. Wir wollen nun die Ionisation in einem solchen Kasten berechnen unter der Annahme, daß die Endflächen α-, β- und γ-Strahlen aussenden.

Wenn der Kasten nicht sehr groß ist, so werden die β- und γ-Strahlen imstande sein das gesamte innere Luftvolumen ohne bemerkenswerte Absorption zu durchdringen. Diese Strahlen werden überall eine gleichmäßige Ionisation hervorrufen, und ihr Beitrag zur gesamten Ionisation wird dem Volumen proportional sein. Die durch die β- und γ-Strahlen hervorgerufene Ionisation wird sich also in der Form $vcbx$ darstellen lassen, wo v die in einem Kubikzentimeter hervorgebrachte Ionisation ist. Zeichnet man eine Kurve mit den Abständen von den Endflächen als Abszissen und der von diesen Strahlen herrührenden Ionisation als Ordinaten, so erhält man eine durch den Anfangspunkt gehende Gerade. (Kurve I, Fig. 1.)

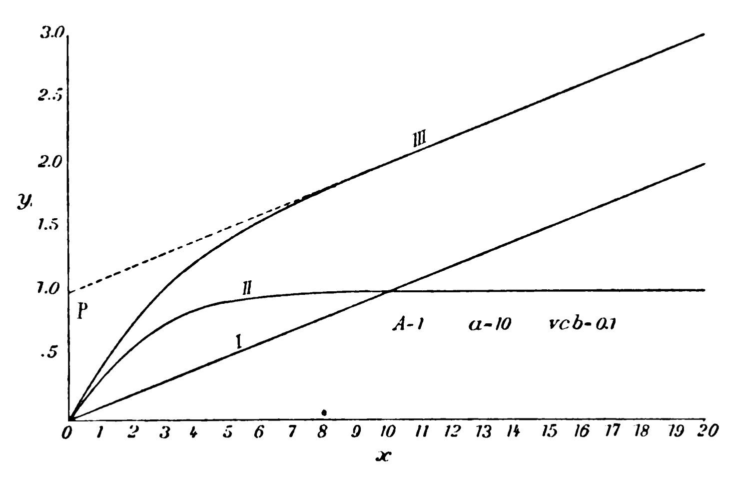


Fig. 1.

Die Menge der von den Endflächen ausgesandten α-Strahlen wird ihrem Querschnitt proportional sein. Bragg[1]) hat gezeigt, daß die von den Radiumstrahlen herrührende Ionisation sich erklären läßt auf Grund der Annahme, daß das geladene Teilchen eine gewisse Entfernung a durchläuft, dabei in jedem Element seiner Bahn die gleiche Anzahl Ionen hervorbringt, nach Zurücklegung der Strecke a indessen keine Ionen mehr erzeugt. Die Länge a ist für alle von derselben Quelle ausgehenden Strahlen dieselbe, für verschiedene Quellen hingegen verschieden.

In unserem Kasten kann daher, wenn x größer ist als a (für die von uns betrachteten Strahlen) eine Vergrößerung von x keinen Zuwachs der Ionisation hervorbringen, welcher von α-Strahlen herrührte. Die Strahlen von der einen Endfläche werden nämlich alle absorbiert sein, d. h., sie werden aufgehört haben, Ionisierung hervorzubringen, bevor sie die andere Endfläche erreichen. Für $x > a$ ist ihr Betrag eine Konstante, welche wir gleich $2\,cbas$ setzen wollen.

Ist dagegen $x < a$, so werden die von der einen Endfläche ausgehenden Strahlen auf die andere treffen, bevor sie imstande gewesen sind, ihre volle Wirkung auszuüben, und daher wird ihr Beitrag mit x abnehmen, denn je näher die Endflächen zueinander liegen, um so mehr wird die Bahn der Strahlen verkürzt werden.

Es läßt sich auf Grund der Braggschen Hypothese leicht die Beziehung zwischen x und der Ionisierung y berechnen. Man findet für $x < a$:

$$y = \frac{2\,A\,x}{a^2}\left\{\frac{4a - 3x}{2} - x\,(\log_e a - \log_e x)\right\}$$

und für $x > a$:

$$y = A = \text{konst.}$$

Hier ist:

$$A = 2\,cbas,$$

wo s die Ionisation ist, welche durch die von einem Quadratzentimeter der Oberfläche der Endwände ausgehenden Strahlen hervorgebracht ist, wenn diese Strahlen vollständig absorbiert worden sind. Diese Kurve ist in Fig. 1 als Kurve II gezeichnet.

Durch Kombination der beiden Kurven erhält man die Kurve III, welche die Art der Beziehung zwischen x und der Ionisation für die drei Strahlengattungen wiedergibt. Es ist wichtig zu beachten, daß die Entfernung vom Anfangspunkt, in welcher die Kurve in eine Gerade

1) Phil. Mag., Dec. 1904, S. 719.

übergeht, a ist, und daher ein Maß liefert für die Durchdringungsfähigkeit der α-Strahlen.

§ 15. Bevor wir diese Kurven mit den Versuchsergebnissen vergleichen können, müssen wir die Faktoren in Betracht ziehen, welche wir bisher unberücksichtigt gelassen haben.

Wenn der Bleischirm fehlt, so haben wir eine durch die äußere Strahlung und durch die von dieser an den Endflächen erregte sekundäre Strahlung hervorgerufene Ionisation. Die Strahlung selbst wird nur ein weiteres Glied liefern, welches dem Volumen proportional ist. Die Wirkung der sekundären Strahlung wird verschieden sein, je nachdem letztere den α- oder den β- und γ-Strahlen analog ist. Im letzteren Falle wird ihr Beitrag nochmals proportional dem Volumen sein, im ersteren werden wir eine weitere Kurve ähnlich der Kurve II hinzuzufügen haben, doch kann der Wert von a in dieser Kurve ein anderer sein als in Kurve II. Sonach wird die allgemeine Gestalt der Kurve durch die Strahlung von außen ungeändert bleiben, obschon die Konstanten verändert werden.

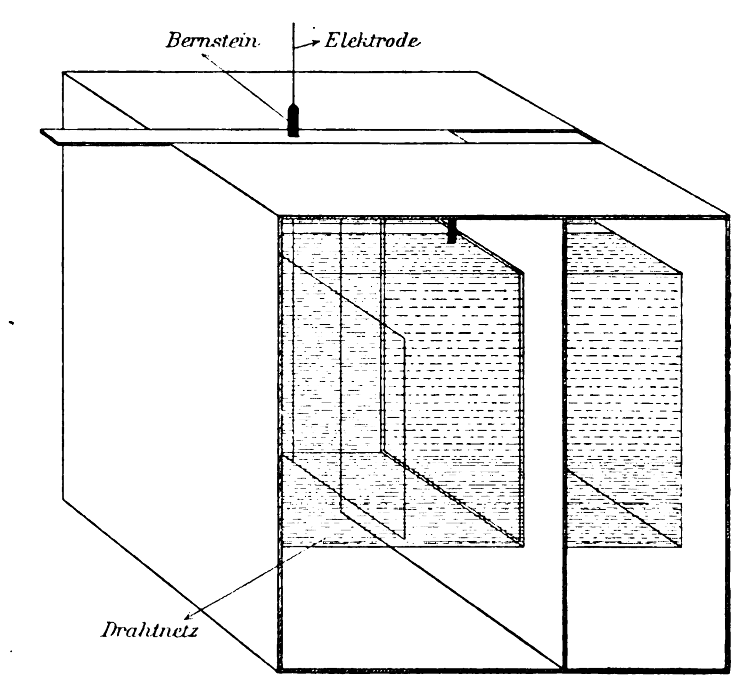
Wenn mit der Luft Emanation in den Kasten eingeschlossen ist, so muß ein Glied proportional dem Quadrate des Volumens eingeführt werden, denn die Emanationsmenge ist dem Volumen proportional, und dasselbe gilt für die durch einen gegebenen Betrag verursachte Ionisierung. Das würde bedeuten, daß die Kurve für große Werte von x von der Horizontalachse fortgekrümmt sein würde. Es sei hier gleich gesagt, daß kein derartiger Einfluß nachgewiesen wurde. Experimente mit Luft, welche aus dem Zimmer entnommen und lange genug aufbewahrt worden war, um die Emanation abklingen zu lassen, zeigten, daß ihre Menge zu klein war, um irgend einen Einfluß auf diese Versuche auszuüben.

Wir haben bisher angenommen, daß keine Strahlung von den Seitenwänden des Kastens herkomme. Leider ist es aber unmöglich, ein Material zu finden, welches vollkommen frei von Aktivität wäre. Bei den ersten Versuchen waren die Seitenwände aus demselben Metall hergestellt wie die Endflächen, und ich führte dann in die Gleichung für die Ionisation ein entsprechendes Glied proportional dem Volumen ein. Bei den späteren Untersuchungen folgte ich einem zweckmäßigeren Plan: ein rechteckiger Zylinder aus Drahtnetz wurde im Innern des Kastens so angebracht, daß seine Seitenflächen 8 cm von den Seitenflächen des Kastens entfernt waren und die Endflächen des Kastens an dem Rahmen des Drahtgitters auf und nieder gleiten konnten. Dieser Zylinder wirkt wie ein Schutzring. Die Strahlen von den Seitenwänden

konnten die Luftschicht nicht durchdringen, welche diese von dem Drahtkäfig trennt, und infolgedessen übten sie keine Wirkung auf die Ionisation im Innern des Käfigs aus. Andererseits schützte das Drahtnetz die Teile des Kastens außerhalb des Käfigs gegen die Wirkung des elektrischen Feldes, welches zwischen dem Käfig und der Elektrode erregt war, an welcher der Strom gemessen wurde. Die Oberfläche des Drahtnetzes war so klein, daß die Wirkung der von ihr ausgehenden Strahlen unbeträchtlich war. Eine rohe Schätzung ihres Wertes genügte. Um ihren Einfluß in Rechnung zu setzen, führte ich ein Glied μx ein, wo μ aus Vorversuchen bekannt war.

Durch die Verwendung eines solchen Schutzkastens werden gewisse Schwierigkeiten bei der Berechnung der Durchdringungskraft der Strahlen vermieden, welche sich infolge des Einflußes der Kanten des Kastens in den früheren Versuchsreihen eingestellt hatten.

§ 16. Die Experimente bestanden einfach in der Bestimmung der Ionisation in einem Kasten wie dem betrachteten, und zwar erfolgte



Die Vorderseite ist fortgelassen, um das Innere des Kastens zu zeigen.

Fig. 2.

dieselbe durch Messung des Sättigungsstromes, welcher durch die in dem Kasten enthaltene Luft von den Wandungen zu einer isolierten Elektrode überging. In Fig. 2 ist eine Skizze des angewandten Kastens wiedergegeben.

Die Figuren 3a und 3b geben einige der experimentell gefundenen Kurven wieder. Es tritt von vornherein hervor, daß dieselben von ähnlicher Natur sind wie es nach den oben gemachten Annahmen zu erwarten war. Es ist auch klar, daß die Entfernung vom Anfangspunkt,

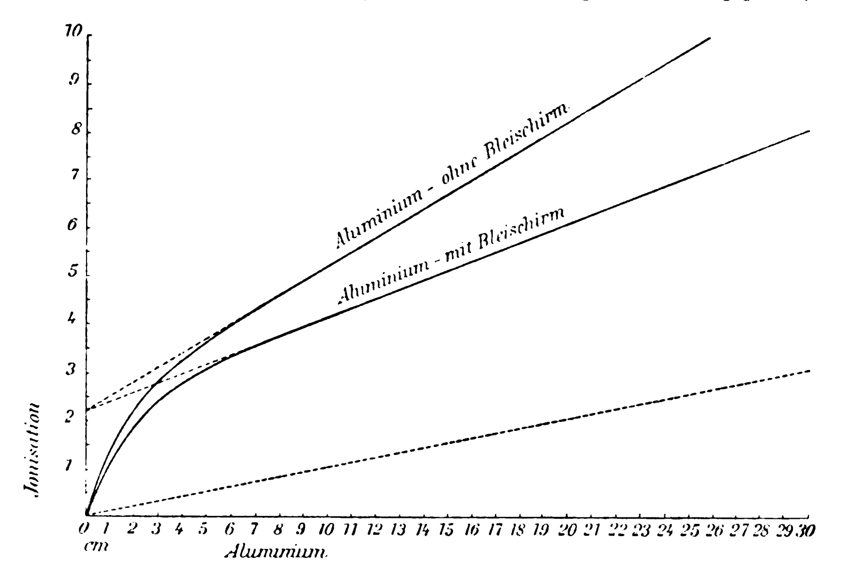


Fig. 3a.

in welcher die Kurve in eine Gerade übergeht, für die beiden dargestellten Metalle verschieden ist. Die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen ist also eine verschiedene, je nach dem Metall, von welchem sie ausgesendet werden.

§ 17. Aus dem schon Gesagten ergibt sich fast von selbst, wie die verschiedenen in Betracht kommenden Größen aus den gezeichneten Kurven herzuleiten sind. Nehmen wir zuerst den Fall, in welchem die Strahlung von außen durch die Bleischirme abgeschnitten war. Die Gleichung der Kurve ist

$$y = \frac{2Ax}{a^2}\left\{\frac{4a - 3x}{2} - x(\log_e a - \log_e x)\right\} + v \cdot c b x + \mu x.$$

Man verlängere den geraden Zweig der Kurve bis zum Schnitt mit der y-Achse in P (Fig. 1), und setze $OP = p$. Dann ist $p = A = 2cbas$.

Demnach ist $s = \frac{p}{2ab}$, also s bekannt. Ist die Neigung des geradlinigen Kurventeiles gegen die x-Achse Θ, so ist tang $\Theta = vcb + \mu$: somit ist also μ bekannt, und wir erhalten v. Durch Subtraktion von $(vcbx + \mu x)$ von jedem Punkte der Kurve erhält man den Teil, welcher die Ionisierung durch die α-Strahlen darstellen würde. Vergleicht man diesen graphisch mit den theoretischen gezeichneten Kurven für verschiedene Werte von a, so kann man die Konstante a bestimmen. Wir kennen sonach die Intensitäten der verschiedenen Strahlungsgruppen und die Durchdringungsfähigkeit der α-Strahlen.

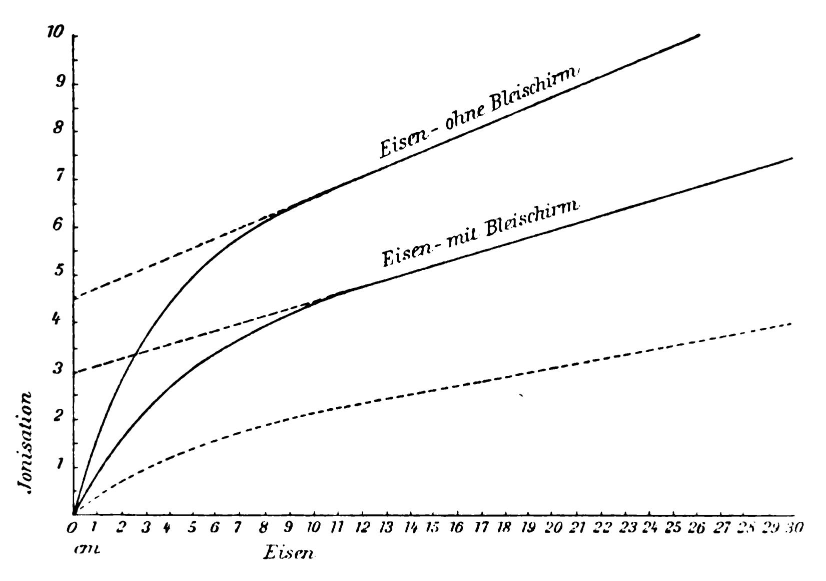


Fig. 3b.

Zeichnen wir nun ähnliche Kurven nach Entfernung der Bleischirme, und subtrahieren wir die erstere Kurve von der letzteren, so werden wir eine resultierende Kurve vom gleichen Typus erhalten welche diejenige Ionisation wiedergibt, die erzeugt wird durch die äußere Strahlung und durch die von dieser erregten sekundären Strahlung. Hieraus können wir dann weiter s' und v' finden, d. h. die Intensitäten der sekundären Strahlung und der primären, durch welche sie erregt worden ist. Wenn die sekundäre Strahlung ihrer Durchdringungsfähigkeit nach den α-Strahlen des Radiums vergleichbar ist und für irgend einen Wert von x vollständig absorbiert wird, welcher kleiner ist

als der äußerste dargestellte Wert (etwa 30 cm), so wird s' einen endlichen Wert haben. Besitzen hingegen die Strahlen aus den Wandungen eine derartig große Durchdringungsfähigkeit, daß sie ohne merkliche Absorption durch das ganze Volumen des Kastens hindurchgehen, so wird man sie den β-Strahlen zuzuordnen haben, und s' wird Null werden, die Kurve wird also eine Gerade sein.

Vergleichen wir nun die angegebenen Kurven für Eisen mit und ohne den Schirm, so ist es klar, daß wir durch Subtraktion der ersteren von der letzteren eine Kurve erhalten werden, welche uns einen endlichen Wert für s' liefert; diese Kurve ist in der Figur gestrichelt wiedergegeben. Wenden wir hingegen dasselbe Verfahren auf die Kurven für Aluminium an, so wird die gestrichelte Kurve eine Gerade durch den Anfangspunkt. Wir ersehen also, daß Eisen absorbierbare Sekundärstrahlung aussendet, wenn es durch äußere Strahlung erregt wird, und daß Aluminium dies nicht tut. Dieses Ergebnis steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Resultaten Woods (s. oben § 6).

§ 18. In der folgenden Tabelle II sind die Werte von s, s', v, v' und a für die untersuchten Metalle wiedergegeben. Die Zahlen für die ersten vier Größen beziehen sich auf die sekundlich durch die verschiedenen Agentien erzeugten Ionenzahlen. So bedeutet beispielsweise $s = 100$, daß die Strahlung aus einem Quadratzentimeter des betreffenden Metalls bei vollständiger Absorption in Luft 100 Ionen in der Sekunde erzeugt; $v = 20$ bedeutet, daß durch die von den Wandungen ausgehenden β- und γ-Strahlen in jedem Kubikzentimeter 20 Ionen in der Sekunde erzeugt werden. s' und v' geben die Werte der entsprechenden Größen für die äußere und die sekundäre Strahlung wieder. Über

Tabelle II.

Metall	s	s'	v	v'	a
Blei (1)	270	0	10,2	14,2	11,5
Blei (2)	260	0	13,4	26,8	12,0
Kupfer (1)	103	160	9,2	22,0	8,5
Kupfer (2)	110	90	8,1	27,4	8,5
Aluminium	117	0	14,8	17,0	8,0
Zinn	144	156	13,1	18,9	8,5
Silber	143	145	14,8	17,0	10,0
Gold	78	169	10,4	16,8	10,0
Platin	74	411	17,3	15,1	12,0
Zink	72	51	15,4	16,8	10,0
Eisen	119	124	12,3	14,5	13,0

die Durchdringungsfähigkeit der absorbierbaren Sekundärstrahlung wird nichts ausgesagt, denn ihre Diskussion würde zu weit führen und für unsere vorliegende Frage irrelevant sein.

Was nun die hier angeführten Metalle anbetrifft, so waren Blei (1), Kupfer (1), Aluminium, Zink und Eisen gewöhnliche käufliche Materialien; das Zinn war Weißblech; Blei (2), Silber, Gold und Platin waren als rein bezogen; Kupfer (2) war das reinste erhältliche elektrolytische Kupfer und besonders gewalzt.

§ 19. Wir wollen in Kürze die hauptsächlichen Punkte hervorheben, welche sich aus dieser Tabelle ergeben. s, die spezifische Ionisierung, welche von einem Quadratzentimeter der Oberfläche verursacht wird, variiert für verschiedene Metalle, ist aber für verschiedene Proben desselben Metalles merklich dieselbe. Ich bin nicht imstande, irgend welche Beziehung zwischen der Aktivität des Metalles und irgend einer anderen Eigenschaft, wie etwa seiner Dichte, seinem Atomgewicht, oder seiner Stellung im periodischen System der Elemente, ausfindig zu machen. Die Aktivität des Bleis ist beträchtlich größer als die irgend eines anderen Metalls.

Leicht absorbierbare Sekundärstrahlung kommt bei allen untersuchten Metallen vor, außer beim Blei und beim Aluminium. Die letztgenannte Ausnahme ließ sich erwarten, dagegen die erstere sehr überraschend, da doch Blei unter dem Einfluß von γ- oder Röntgen-Strahlen reichlich Sekundärstrahlung aussendet.

Es ist zu erwähnen, daß der Einfluß der Gefäßwandungen, wenn er nicht abgeschirmt wird, durch $s + s'$ gemessen wird.

Da v' nicht konstant ist, so erscheint es wahrscheinlich, daß neben der leicht absorbierbaren noch eine durchdringungsfähige sekundäre Strahlung vorhanden ist. Dies ist in der Tat nach den Ergebnissen von Eve[1]) und Mc Clelland[2]) nur zu erwarten, aber man darf die Ableitungen aus den Werten von v und v' nicht als zu zuverlässig betrachten, denn Änderungen in der Intensität der äußeren Strahlung, — wie solche bekanntlich auftreten, wenn sich die Menge der Radiumemanation in der Luft ändert, — würden derartige Schlüsse vollständig fälschen.

Wir haben hier vier Ionisierungsquellen, entsprechend den Größen s, s', v, v', und der Beitrag jeder einzelnen wird sich mit der Gestalt und den Abmessungen des Gefäßes ändern. Es ist daher unmöglich, die

1) Phil. Mag., Dec. 1904, S. 669.
2) Phil. Mag., Feb. 1905, S. 230.

Ergebnisse einfacher Messungen der Ionisation in einem Gefäß aus irgend einem Material als direkt proportional der Aktivität dieses Materials anzusehen. Man darf daher, wie schon in § 10 angedeutet, die von verschiedenen Experimentatoren für dasselbe Metall angegebenen Werte nur dann untereinander vergleichen, wenn man sicher ist, daß die benutzten Gefäße von gleicher Gestalt und von gleichen Abmessungen gewesen sind.

§ 20. Der Punkt von fundamentaler Bedeutung ist aber die Änderung von *a*, wie sie aus der Kolumne 6 ersichtlich wird. Wenn die Durchdringungsfähigkeit der spezifischen Strahlung abhängig ist von dem Metall, von welchem die Strahlung ausgeht, so ist es unmöglich, daß sie von einer allen Metallen gemeinsamen Verunreinigung herrühren kann. Des weiteren ist das einzige Element, von welchem man annehmen könnte, daß es als derartige überall auftretende Verunreinigung vorkommen könnte, das Radium. Für das Vorkommen irgend eines anderen Elementes besteht auch nicht der Schatten des Beweises. Nun gibt aber Bragg als Wert von *a* für die durchdringungsfähigsten α-Strahlen des Radiums 6,7 an; der niedrigste in obiger Tabelle vorkommende Wert ist aber 8. Es ist nun wohl denkbar, daß die als 8 und 8,5 angegebenen Werte mit Braggs Wert 6,5 identisch sein könnten, obschon ich nicht glauben kann, daß der größte Fehler mehr als eine Einheit beträgt. Aber sicherlich kann man die höheren Werte nicht auf Ungenauigkeit zurückführen, und die Strahlen aus den Metallen, welche diese Werte liefern, können nicht dieselben sein wie die von irgend einem der Zerfallsprodukte des Radiums.

Sofern wir daher nicht annehmen müssen, daß jedes gewöhnliche Element unveränderlich von einem konstanten Bruchteil irgend eines radioaktiven Elementes begleitet ist, — wobei das radioaktive Element für jedes gewöhnliche Element verschieden wäre —, so müssen wir notwendig die Schlußfolgerung annehmen, daß die Emission ionisierender Strahlen eine spezifische Eigentümlichkeit gewöhnlicher Elemente ist. Die erstere Annahme würde allerdings mit der letzteren fast gleichbedeutend sein, denn die nahe liegende Erklärung für einen solchen unveränderlichen Begleiter würde derjenigen ähnlich sein, welche allgemein zur Erklärung für den konstanten Bestandteil an Radium angenommen wird, welcher sich in Uranmineralien findet. Und wenn man zugibt, daß es eine diesen Materialien eigentümliche Eigenschaft ist, ionisierende Strahlen auszusenden, so erscheint es willkürlich, ihnen die Radioaktivität abzusprechen, denn kein anderer ionisierender Vor-

gang bietet irgend welche Analogie. Ich möchte noch einmal auf die Betrachtungen des § 1 Nachdruck legen.

§ 21. Natürlich ist die hier betrachtete Eigenschaft nur für eine begrenzte Anzahl von Metallen bewiesen, und allgemeinere Schlüsse sind auf alle Elemente gemacht worden. Aber die untersuchten Metalle waren ganz willkürlich gewählt, oder meist nur deshalb, weil sie leicht in geeigneter Form zu erhalten waren. Ich kann daher keinen triftigen Grund sehen, diese Eigenschaft nicht auf alle Metalle auszudehnen, wenn nicht gar auf die nichtmetallischen Elemente. Experimentaluntersuchungen über die letzteren wären jedoch zweifellos wünschenswert.

Die Schwierigkeit, analoge Experimente an Nichtleitern auszuführen, liegt in dem Umstand, daß man die Ionisation nur in einem Gefäß mit leitenden Wänden messen kann. Es ist ein Versuch gemacht worden, eine andere Methode zu benutzen.

Es wurde ein Metallgefäß konstruiert, dessen eine Seite ein Fenster hatte, welches mit sehr dünner Aluminiumfolie von 0,00053 cm Stärke bedeckt war. α-Strahlen konnten diese Folie leicht durchdringen und einen Zuwachs der Ionisierung in dem Gefäß hervorrufen, wenn außerhalb des Fensters eine Platte aus irgend einem Material angebracht wurde, welches solche Strahlen aussendet. Einen Begriff von der Durchdringungsfähigkeit der Strahlen aus den in obiger Liste enthaltenen Metallen konnte man dadurch erhalten, daß man sie vor das Fenster brachte und den Zuwachs der Ionisierung verzeichnete, darauf eine weitere Lage derselben Folie einschaltete und abermals den durch das Gefäß gehenden Strom maß. Die erhaltenen allgemeinen Resultate stimmten mit den in der Tabelle verzeichneten überein, aber die Methode ist keiner hinreichenden Genauigkeit fähig, um die Angabe von Einzelheiten erforderlich erscheinen zu lassen.

Einige Versuche mit Schwefel lieferten zwar keine quantitativen Ergebnisse, wiesen jedoch darauf hin, daß dieses Material die Quelle ist von Strahlen ähnlicher Natur wie die von Metallen ausgesandten. Der gleiche Apparat fand Verwendung bei einem Versuch, zu bestimmen, ob die leicht absorbierbaren spezifisch eigentümlichen Strahlen eine Ladung mit sich führten. Eine Platte aus dem zu untersuchenden Material wurde in $^1/_2$ cm Entfernung vor dem Aluminiumfenster aufgestellt und an die beiden eine Potentialdifferenz, erst von einem, dann von entgegengesetztem Vorzeichen angelegt. Wenn nun die Strahlen geladen sind, so wird das elektrische Feld in einem Falle ihre Geschwindigkeit steigern, im anderen Falle dieselbe vermindern. Man darf erwarten, daß ihre Wirkung auf die Ionisierung dementsprechend

vermehrt oder vermindert werden wird. Versuche dieser Art zeigten, daß die Wirkung der Potentialdifferenz außerordentlich klein war, indessen schien es wahrscheinlich, daß die Ionisierung größer war, wenn das Fenster negativ war. Das würde heißen, daß die Strahlen positiv geladen, oder α-Strahlen waren.

Wir können wenigstens beweisen, daß die Strahlen nicht negativ geladen sind. In diesem Falle würden sie nämlich von der Natur der Kathodenstrahlen sein und würden, nach ihrer Durchdringungsfähigkeit zu urteilen, eine Geschwindigkeit von etwa 10^9 cm/sec. besitzen. Nun ist die Geschwindigkeit v, welche ein geladener Körper von der Masse m und der Ladung e beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz V erlangt, gegeben durch

$$\frac{m v^2}{2} = e V.$$

In unserem Falle ist nun:

$$V = 10^{11};$$

$$\frac{e}{m} = 1,8 \times 10^7;$$

also:

$$v^2 = 3,6 \times 10^{18}$$

und

$$v = 1,9 \times 10^9.$$

Wenn daher die Strahlen Kathodenstrahlen gewesen wären, so hätten sie durch das entgegenstehende elektrische Feld beinahe in ihrer Richtung umgekehrt werden müssen, und wir hätten eine große Differenz beim Richtungswechsel des Feldes zu erwarten. Würden aber die Strahlen α-Strahlen gewesen sein, so würde $\frac{e}{m}$ etwa 10^4 sein, und die von dem Felde herrührende Geschwindigkeit wäre

$$v = (10^4 \times 2 \times 10^{11})^{1/2} = 4,4 \times 10^7.$$

Die Geschwindigkeit der α-Strahlen ist ungefähr 2×10^9, und daher würde keine bedeutende Änderung in der Wirkung der Strahlen zu erwarten sein, wenn die Feldrichtung gewechselt wird.

Es scheint daher, daß die Strahlen aus gewöhnlichen Metallen entweder positiv geladen oder ungeladen sind, mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zugunsten der ersteren Alternative. Das spricht natürlich durchaus zugunsten unserer Beweisführung.

§ 22. Die Aufzählung der Beweisgründe für die allgemeine Radioaktivität der Materie ist hiermit beendet. Wir haben gesehen, daß keine andere Hypothese die beobachteten Erscheinungen vollkommen

erklären kann, während die hier gegebene Erklärungsweise wesentlich gestützt wird.

Die Untersuchungen, welche möglicherweise mit noch größerer Gewißheit beweisen könnten, daß wir es mit einer den chemischen Atomen innewohnenden Radioaktivität zu tun haben, hätten sich in zwei Richtungen zu bewegen. Einmal würde zu beweisen sein, daß die Emission von Strahlen von Seiten gewöhnlicher Materialien eine atomistische Eigenschaft ist. Wenn beispielsweise nachzuweisen wäre, daß die Aktivität von Bleisulfid sich berechnen läßt, wenn man die Aktivitäten von Blei und von Schwefel kennt, so würde die Hypothese nicht länger mehr zweifelhaft sein. Indessen stehen einer derartigen Beweisführung ernste Schwierigkeiten entgegen, denn die Absorption der Strahlen durch das Material selbst wird die scheinbare Aktivität beeinflussen.

Die zweite Methode würde sein, direkt zu beweisen, daß die Aktivität begleitet ist von einer atomistischen Änderung, — das heißt, für ein gewöhnliches Metall, beispielsweise für Blei, das zu beweisen, was Rutherford für Radium bewiesen hat. Es kann möglich sein, daß man Zerfallsprodukte gewöhnlicher Elemente findet. Ich bin auf dem Wege, Versuche nach diesen beiden Richtungen hin anzustellen: diese Versuche erfordern jedoch außerordentlich viel Arbeit und bieten große Schwierigkeiten. Jeder, der über „spontane Ionisierung" gearbeitet hat, wird dies bestätigen können.

Schluß.

§ 23. Es mag interessant sein, den Betrag der Energieentwicklung gemäß den Angaben der Tabelle des § 18 zu berechnen.

Wir wollen ein Durchschnittsbeispiel wählen. Es möge $s = 150$ und $a = 10$ sein. Wir brauchen v nicht zu betrachten, denn obschon sein Anteil an der Ionisation wichtig ist, so wird doch die entsprechende Energie gegenüber derjenigen von s vernachlässigt werden können. Es ist nämlich daran zu erinnern, daß die leicht absorbierbaren Strahlen, welche die Ionisation verursachen, nur von einer sehr dünnen Oberflächenschicht des Materials ausgehen, während die durchdringungsfähigen Strahlen von allen Teilen desselben herkommen.

Wenn also A die Energie ist, welche per Sekunde und Quadratzentimeter der Oberfläche von den α-Strahlen entwickelt wird, welche die konstante Durchdringungsfähigkeit a besitzen, so läßt sich leicht zeigen, daß die sekundlich von einem Gramm der Substanz entwickelte Energie E gegeben ist durch

$$E=\frac{8A\lambda}{a\lambda'},$$

wo λ die Dichtigkeit der Substanz ist, bezogen auf Luft $=1$, und λ' die Dichtigkeit, bezogen auf Wasser $=1$.

Wir haben daher

$$E=\frac{8A}{a\times 1{,}3\times 10^{-3}}.$$

Nun ist die Energie, welche zur Bildung eines Ions erforderlich ist, $2{,}7\times 10^{-11}$ Erg. [1]), und daher wird in unserem Falle

$$E=\frac{8\times 150\times 2{,}7\times 10^{-11}}{10\times 1{,}3\times 10^{-3}}=2{,}5\times 10^{-6}\text{ Erg.}$$

Nun ist die von einem Gramm Radium sekundlich abgegebene Energie $1{,}5\times 10^{6}$ Erg. [2]); sonach hat unser Durchschnittsmetall die $(1{,}7\times 10^{-12})$-fache Aktivität des Radiums.

Aber diese Energie, so klein sie ist, wird wichtig, wenn derartige Massen wie die Erde in Betracht kommen. **Rutherford** hat gezeigt, [3]) daß die Anwesenheit von $4{,}6\times 10^{-14}$ g Radium in der Masseneinheit der Erde hinreichen würde, um für den Wärmeverlust dieses Himmelskörpers durch Leitung aufzukommen. Wenn also die Erde durchgehends so aktiv wäre wie unser Beispielmetall, so würde die entwickelte Energie mehr als genügend sein um den Wärmeverlust durch Leitung auszugleichen.

Die Masse der Erde ist 6×10^{27} Gramm; sie würde daher $1{,}5\times 10^{22}$ Erg. $=1{,}5\times 10^{15}$ Watt in der Sekunde entwickeln. Das wäre soviel wie zwei Billionen (2×10^{12}) Pferdestärken.

§ 24. Wenn aber die Elemente im Zerfall begriffen sind, so müßten sich die Produkte dieses Zerfalles in ihrer Begleitung im Erz finden. Nun sind meiner Meinung nach einige Anzeichen dafür vorhanden, daß dies der Fall ist. Es ist wohlbekannt, daß gewisse Elemente in der Natur fast immer miteinander vergesellschaftet vorkommen. Das bemerkenswerteste Beispiel bieten die Spuren von Silber, welche man im Bleiglanz und in anderen Bleimineralien findet. Möglicherweise ist Silber ein Zerfallsprodukt des Bleis. In anderen Fällen, wo die beiden Elemente mehr in nahezu gleichem Verhältnis vorkommen, ist es wahrscheinlicher, daß ihre Vergesellschaftung daher rührt, daß sie beide Produkte des Zerfalles desselben dritten Elementes sind. Bekannte

---

1) **Rutherford**, Phil. Mag., Aug. 1905, S. 208.
2) **Rutherford**, a. a. O., S. 206.
3) Radioactivity, S. 345.

Beispiele sind: Antimon, Arsen und Schwefel; Zink und Mangan; die Platingruppe; Eisen, Nickel und Kobalt. Es muß irgend eine physikalische Erklärung für die Konstanz derartiger Vergesellschaftungen geben. Sie können nicht bloß ein Spiel des Zufalls sein. Da nun meines Wissens kein anderer Erklärungsversuch gemacht worden ist, so mögen diese Spekulationen hier immerhin auf gut Glück mitgeteilt werden.

Es ist auch bemerkenswert, daß diejenigen Mineralien, welche Uran enthalten, gewöhnlich auch gleichzeitig Spuren von fast allen bekannten Elementen enthalten. Vielleicht ist Radium nicht der einzige Abkömmling von Uranium, und ebensowenig Helium von Radium. Es ist in der Tat viel wahrscheinlicher, daß es andere gleichberechtigte Abkömmlinge gibt, welche die Gestalt der gewöhnlichen Elemente annehmen.

Weitere Forschungen über das Vorkommen derartiger Vergesellschaftungen wie die von Blei und Silber dürften zu interessanten Ergebnissen führen. Es ist indessen wenig Grund zu der Annahme vorhanden, daß das Verhältnis, in welchem die beiden Elemente vorkommen, konstant sein wird. Ein solches konstantes Verhältnis würde nur dann eintreten, wenn radioaktives Gleichgewicht erreicht worden ist, wie im Falle von Uranium und Radium in der Pechblende. Nun beträgt die Lebensdauer des Radiums einige Tausend Jahre, und eine Periode von dieser Größenordnung würde zur Herbeiführung des Gleichgewichts erforderlich sein. Gewöhnliche Elemente besitzen eine etwa 10^{-12} mal so starke Aktivität wie Radium, und daher muß man naturgemäß annehmen, daß sie eine etwa 10^{12} mal so lange Zeit zum Zerfall gebrauchen. Das würde bedeuten, daß das Gleichgewicht sich erst nach Verlauf von ungefähr Tausend Billionen Jahren einstellen würde. Die ganze Geschichte der Erde als eines Planeten würde nur eine kurze Episode in einem Vorgang von so ungeheurer Dauer sein.

Es besteht auch nicht viel Hoffnung, eine solche Umwandlung direkt wahrzunehmen. Ein Gramm eines gewöhnlichen Metalls erzeugt in der Sekunde $9{,}2 \times 10^4$ Ionen. Aber ein α-Strahl des Radiums erzeugt 29000 Ionen auf jedem Zentimeter seiner Bahn; unser Strahl hat eine Weglänge von 10 cm, erzeugt also 29×10^4 Ionen. Ein Gramm des Metalls sendet also in der Sekunde α-Strahlen im Betrage von 0,3 aus. Nimmt man an, daß die Aussendung eines α-Strahles das Aufbrechen eines Atomes bedingt, so löst ein Gramm in der Minute 18 Atome auf. Ein Gramm des Metalles von einem Atomgewicht von 100 wird 8×10^{21} Atome enthalten. Es müßten also zur Umwandlung von einem Teil auf zehn Millionen — ein Betrag der durch

direkte Methoden noch wohl nachweisbar ist — $\frac{8 \times 10^{14}}{18}$ Minuten oder $\frac{8 \times 10^{14}}{18 \times 60 \times 24 \times 365}$ Jahre $= 85 \times 10^6$ Jahre verstreichen. Das ist eine recht lange Zeit, um auf die Bestätigung unserer Hypothese zu warten; aber nichtsdestoweniger mögen die Alchemisten Recht gehabt haben, wenn sie klagten, daß nur die elende Kürze des Menschenlebens sie hindere, die Vollendung all ihres Strebens, die Umwandlung der Metalle zu erreichen!

Anmerkung.

§ 25. Herr Gustave Le Bon in Paris hat kürzlich unter dem Titel „L'Évolution de la Matière" ein Werk veröffentlicht, in welchem er den Anspruch erhebt, die Entdeckung, daß die Radioaktivität eine allgemeine Eigenschaft der Materie sei, mehrere Jahre früher gemacht und der Welt verkündet zu haben, als die ersten der Versuche angestellt worden sind, auf welche die vorstehende Beweisführung sich gründet. Herr Le Bon scheint so überrascht und betrübt darüber zu sein, daß die Physiker es ablehnen, ihm die Priorität in dieser Sache zuzuerkennen, oder überhaupt irgend welche Notiz von seinen Schriften zu nehmen, daß es nicht unangebracht sein dürfte, hier endgültig festzustellen, weshalb ich jede Erwähnung seiner Arbeit in einem Artikel unterlassen habe, welcher bestimmt ist, die Hypothese zu stützen, die angeblich durch jene Arbeit bewiesen werden soll.

§ 26. Für diese Unterlassung habe ich zwei Gründe. Erstens halte ich die Versuche des Herrn Le Bon nicht für zuverlässig, und zweitens glaube ich nicht, daß ihre Ergebnisse, selbst wenn sie gültig sein sollten, im geringsten für den Gegenstand von Bedeutung sind.

Eine eingehende Kritik der Experimente dürfte hier nicht angebracht sein. Ich möchte daher nur einige wenige Punkte anmerken.

Alle gemachten Beobachtungen beruhten auf der Schnelligkeit des Ladungsverlustes der geladenen Elektrode eines Elektroskops. Nun ist wohlbekannt, daß, wenn derartige Versuche zuverlässige Auskunft geben sollen über die Anzahl der Ionen in der Luft, welche der Strom durchfließt, daß es dann wesentlich ist, daß der gemessene Strom ein „Sättigungsstrom" ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so muß man die Geschwindigkeit der Ionen usw. in Rechnung ziehen.[1]) Von der Wichtigkeit, einen Sättigungsstrom zu verwenden, scheint Herr

---

1) Stark, Elektrizität in Gasen, S. 182; J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, chpt. 3.

Le Bon keinerlei Kenntnis zu haben; bei vielen Versuchen wandte er nicht einmal geschlossene Gefäße an; und in keinem Falle stellt er direkt fest, ob der Strom gesättigt war oder nicht. (Aus indirekten Anzeichen erscheint es wahrscheinlich, daß dies in den geschlossenen Gefäßen, die er verwandt hat, tatsächlich der Fall war.) Eine derartige Vernachlässigung muß seine Schlußfolgerungen von vornherein zweifelhaft erscheinen lassen.

Die Beobachtungen über den Effekt chemischer Reaktion sind von der Art, die der Verfasser selbst, „la plus curieuse et la plus imprévue de nos recherches“ nennt. Man dürfte daher voraussetzen, daß er ganz besondere Sorgfalt angewandt habe, um alle Fehlerquellen auszumerzen. Sobald ich von diesen Versuchen Kenntnis erhalten hatte, wiederholte ich sie mit dem Ergebnis, welches ich in einer Arbeit mit dem Titel „Radioactivity and Chemical Change“ im Aprilheft des Phil. Mag. 1905 mitgeteilt habe. Herr Le Bon fand, daß die Luft, in welcher gewisse chemische Reaktionen vor sich gehen, ein benachbartes Elektroskop entladen könne. Dasselbe war schon früher gefunden worden.[1]) Herr Le Bon fand, daß nicht nur Ionen, sondern auch Strahlen, welche durch Aluminium von 0,02 cm Dicke zu dringen vermögen, von gewissen Reagentien ausgesandt würden. Dieses Ergebnis zu bestätigen war ich vollkommen außer stande. Meine Versuche wiesen darauf hin: 1. daß die Wirkung, welche in einem geschlossenen Gefäß ausgeübt wird, weit verwickelter ist, als Herr Le Bon sich vorstellte; zuweilen tritt eine Verstärkung ein, zuweilen eine Abnahme; — 2. daß die Wirkung sicherlich nicht herrührte von Strahlen irgendwie bekannter Natur, da der von ihnen bewirkte Effekt nicht notwendig mit einer Verstärkung der Dicke des Schirmes abnahm, den sie durchstrahlten; — 3. daß alle Wirkungen chemischer Reaktionen sich genau wiedergeben ließen, wenn man die Gefäßwandungen erwärmte, und daß diejenigen Reaktionen, welche die größte Temperaturänderung mit sich brachten, auch den größten Einfluß auf die Ionisierung ausübten.

Andere Experimente des Herrn Le Bon sind im Cavendish Laboratorium zu Cambridge von Herrn G. A. Carse[2]) wiederholt worden. Herr Carse versuchte, den in „La Revue Scientifique“ vom 12. November 1902, Seite 649, beschriebenen Effekt zu finden; er konnte indessen keinerlei Anzeichen für denselben finden.

Es ist daher nur natürlich, daß ich den Versuchen des Herrn Le Bon gegenüber einige Skepsis hege.

1) Stark, a. a. O., S. 114; Thomson, a. a. O., S. 336.

2) G. A. Carse, Roy. Soc. of Edinburgh, July 17., 1905.

§ 27. Aber selbst wenn die Versuche des Herrn Le Bon gültig sind, so sind sie doch nicht von Wichtigkeit. Das Äußerste, was sie beweisen können, ist, daß gewisse Agentien die Materie zur Aussendung von Ionen und Strahlen erregen; das ist kein Beweis für die „Dissoziierung der Materie". Ionisation und Röntgenstrahlen waren bekannte Phänomene, ehe Herr Le Bon oder sonst jemand daran dachte, sie dem Zerfall von Atomen zuzuschreiben. Um den Zerfall der Atome zu beweisen, ist es erforderlich, zu zeigen, daß etwas erzeugt wird, was kleiner ist als das ursprüngliche Atom. Statt all dessen sagt uns die Arbeit des Herrn Le Bon, daß Ionen Atome des ursprünglichen Materials sein könnten, denen eine Elektrizitätsladung zugefügt ist. Der experimentelle Beweis für das Auseinanderfallen von Atomen liegt in Arbeiten wie denen von Thomson über die Masse der Elektronen, von Rutherford über die successiven Umwandlungen von Radium und Thorium, und von Ramsay und Soddy über die Erzeugung von Helium aus Radium.

Weiterhin ist beachtenswert, daß Herr Le Bon die Frage, welcher ein großer Teil der vorstehenden Ausführungen gewidmet ist, kaum berührt, die Frage nämlich, ob die Aktivität gewöhnlicher Materialien nicht herrühren könne von der Anwesenheit kleiner Spuren äußerst aktiver Verunreinigungen. Er erwähnt auf Seite 139 zwar diese Möglichkeit, fertigt sie indessen ab als nur ein weiteres Zeichen für die Dummheit der Physiker und ihre eingewurzelte Halsstarrigkeit, die Annahme seiner Ansichten ohne weiteren Beweis zu verweigern. In Wahrheit scheint Herr Le Bon die Schwäche der nur auf seine eigenen Versuche gegründeten Beweisführung zu erkennen, denn er sucht sie durch andere auf besser beglaubigte Experimente gestützte Gründe zu stärken. Dies geht so weit, daß man alle Deduktionen aus seinen eigenen Arbeiten aus dem ersten Teile seines Buches streichen könnte, ohne dadurch irgend wie die Folgerichtigkeit seiner Schlüsse zu verletzen. Was übrig bleiben würde, wären nur die Ideen, welche weit eleganter und überzeugender in J. J. Thomsons „Electricity and Matter" ausgedrückt sind. Ich hege indessen ernste Zweifel, ob Herr Le Bon wirklich die wertvolle Arbeit begreift, welche in Fragen der Radioaktivität geleistet worden ist. Er macht nämlich keinen Unterschied zwischen einem Ion und einem Strahl, oder zwischen einer Emanation und einem ionisierten Gas. Eine Liste ähnlicher Verwechselungen ließe sich fast ins Unendliche ausdehnen.

Das ist hier kein unfruchtbarer Prioritätsstreit; ich glaube, kein Physiker wird wünschen, die Autorschaft an den Ideen des Herrn

Le Bon für sich in Anspruch zu nehmen; es handelt sich hier um den Kampf der wissenschaftlichen Methode gegen die ungefesselte Einbildungskraft. Was ich klarzustellen wünsche, ist, daß diese „Dissoziation der Materie“, wie sie ursprünglich genannt ist, nicht dasselbe ist, wie die Theorie, welche beispielsweise in den Schriften von Stark oder von J. J. Thomson aufgestellt ist. Diese Arbeit stellte keine Tatsachen zusammen, sie konnte zu keinen neuen Deduktionen führen; sie war nur eine vage Spekulation und nicht eine wissenschaftliche Theorie. So viel Verdienst, wie ihr zukommt, soll ihrem Autor gern zugestanden werden. — Etwa ein ähnliches Beispiel findet sich auf Seite 51 von Herrn Le Bons Buche. Er schreibt daselbst: — „Ces influences légères (Licht, chemische Reaktion und dergleichen) agissent un peu comme une étincelle sur une masse de poudre, c'est à dire en libérant des énergies très supérieures à celle de l'étincelle.“ Für diese Behauptung existiert gegenwärtig kein experimenteller Beweis; sicherlich findet sich keiner in der Arbeit des Herrn Le Bon, denn er hat keine quantitativen Messungen versucht. Wenn aber, wie es äußerst wahrscheinlich ist, in nächster Zukunft der Beweis für diese Hypothese erbracht werden wird, dann wird möglicherweise Herr Le Bon für sich die Priorität gegenüber demjenigen Physiker in Anspruch nehmen, welcher die erforderlichen Experimente ausführt. Sein gegenwärtiger Prioritätsanspruch ist nicht weniger absurd. Eine bloße Behauptung ohne die Stütze irgend eines Beweises hat absolut keinen Wert. Wenn Herr Le Bon als der Entdecker des allgemeinen Zerfalls der Materie anzusprechen ist, so müssen wir auch Lucretius, und nicht Dalton, als den Urheber der Atomtheorie der modernen Chemie betrachten, und wir werden auch zu überlegen haben, ob nicht etwa das *πάντα ῥεῖ* des Heraklit Herrn Le Bon des Anspruches auf das Verdienst der Originalität beraubt.

Cambridge, August 1905.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 2. September 1905.)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des Thoriums.

Von **F. von Lerch.**

Obwohl das Radium wegen der großen Intensität seiner Wirkungen immer im Vordergrunde des Interesses gestanden ist, haben doch Untersuchungen am ca. 1 bis 2×10^6 schwächer aktiven Thorium [1]) Resultate ergeben, die für das gesamte Gebiet der radioaktiven Erscheinungen von allergrößter Bedeutungen waren.

So wurde am Thorium von Rutherford [2]) die erste Emanation mit ihren spezifischen Wirkungen entdeckt und von demselben Forscher für das Abklingen der Thoriumemanation und Thoriuminduktion das für alle temporär aktiven Körper geltende wichtige Fundamentalgesetz aufgestellt. Die Atomumwandlungstheorie der Radioaktivität ging von einer Untersuchung Rutherford und Soddys [3]) über das Thorium aus. Eine Zusammenstellung der bisher bekannten Eigenschaften des Thoriums und seiner Zersetzungsprodukte lohnt umsomehr, als sich dank der Rutherfordschen Umwandlungstheorie eine einfache Systematik der Erscheinungen ergibt.

Die Aktivität des Thoriums wurde von G. C. Schmidt und Mme. Curie 1898 entdeckt. Als man zuerst die Strahlung des Thoriums in offenen Gefäßen maß, erhielt man keine konstanten Werte. Owens [4]) erkannte den großen Einfluß von Luftströmungen. Untersucht man das Thorium in einem geschlossenen Gefäß, so nimmt die Strahlung bis zu einem konstanten Wert zu. Bläst man dann einen Luftstrom hindurch, so erhält man wieder einen kleineren Wert für die Aktivität, die dann bis zu dem konstanten Wert ansteigt.

Rutherford fand dann, daß diese scheinbare Variation der Strahlung auf ein dem Präparat entströmendes radioaktives Agens zurückzuführen sei. Dieses in unwägbaren Spuren heraus diffundierende Agens — Rutherford nennt es Emanation — hat alle Eigenschaften eines Gases.

---

1) Bezüglich des Radiothoriums vergl. den Schluß der Arbeit.

2) E. Rutherford, Phil. Mag., Jan., Febr. 1900.

3) E. Rutherford u. F. Soddy. Phil. Mag., Sept., Nov., 1902, Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 81 u. 174.

4) Owens, Phil. Mag., Okt. 1899.

Es diffundiert durch auf das Präparat gelegtes Filtrierpapier, kann mit einem Luftstrom durch Röhren weitergeleitet und durch Wasser und Säuren hindurchgeperlt werden, durchdringt Karton, Baumwollstopfen, selbst dünne Metallfolien. Eine dünne Glas- oder Glimmerplatte hält aber die Emanation zurück. Um mitgerissenen Thoriumstaub, der ja auch beim Passieren des Baumwollfilters und beim Durchperlen durch Flüssigkeiten zurückgehalten worden wäre, kann es sich bei diesen Versuchen nicht handeln, da unwägbare Mengen Thorium nicht relativ so starke Wirkungen hervorbringen. Auch verliert die Emanation ihre Radioaktivität mit der Zeit. Das Abklingen ihrer Aktivität befolgt dabei das für alle temporär aktiven Körper gleiche Gesetz.

Bezeichnen wir mit J_0 die Aktivität zu Beginn der Messung, so beträgt sie zur Zeit t

$$J_t = J_0 e^{-\lambda t},$$

wobei λ die für die betreffende Substanz charakteristische Konstante, die Wandlungskonstante ist. Man erhält diese Gleichung, wenn man die sich umsetzende Menge proportional der vorhandenen setzt (monomolekulare Reaktion in der Chemie), wenn also gilt:

$$\frac{dJ}{dt} = -\lambda J.$$

Die Zeit $T = \frac{ln\, 2}{\lambda}$, in welcher die Aktivität auf die Hälfte sinkt (die Halbierungskonstante) beträgt für die Emanation[1]) ca. 1 Minute.

Rutherford und Soddy[2]) reihen die Emanation wegen ihrer chemischen Inaktivität in die Argonreihe ein, weil man sie unverändert über Bleichromat, Platin, Magnesium und Zinkstaub bei Rotglut leiten kann, ohne ihre Wirkung zu absorbieren oder zu zerstören. Ebenso wird sie in einem mit Kohlensäureschnee und Äther gekühltem Rohre nicht zurückgehalten, erst bei ca -120^0 tritt Kondensation ein.[3])

1) Nach C. le Rossignol u. C. T. Gimingham, Phil. Mag., July 1904, 51 Sek. nach Bronson, American Journal of Science 19, Febr. 1905, 54 Sek.

2) E. Rutherford u. F. Soddy, Journ. Chem. Soc. 81, 321–350, 1902.

3) E. Rutherford, F. Soddy, Phil. Mag., May 1903. — Einige Versuche mit Radiumemanation (Halbierungskonstante ca. 4 Tage), die für die gasförmige Natur der Emanationen sprechen, sind für die Thoriumemanation aus experimentellen Schwierigkeiten wegen des schnellen Abklingens (Halbierungskonstante ca. 1 Minute) nicht angestellt worden. Von diesen Versuchen wären zu erwähnen: die Bestimmung von Absorptionskoeffizienten in Wasser. Gültigkeit des Henryschen Gesetzes. — F. Himstedt, Phys. Zeitschr. 5, 210; H. Freiherr Rausch von Traubenberg, Phys. Zeitschr. 5,

Nach Diffusionsversuchen [1]) besitzt sie das Atomgewicht ca. 80.

Die Emanationsentwicklung eines Präparates speziell des Thoroxydes, kann durch Erwärmen auf den 3 bis 4fachen Betrag gesteigert werden, [2]) erhitzt man aber bis zur hellen Rot- oder bis zur Weißglut, so wird das Emanationsvermögen auf ca. 8 % herab reduziert und stellt sich auch nach Erkalten auf Zimmertemperatur nicht wieder her (entemaniertes Thorium). Durch Auflösen und Fällen wird aber das entemanierte Thorium wieder in den alten Zustand zurückversetzt.

Die von einer bestimmten Quantität Thorium erzeugte Emanationsmenge ist jedoch unter allen Umständen konstant. [3]) Alles aber was ein Entweichen der Emanation verhindert oder erleichtert, hat Einfluß auf den schließlich frei werdenden Betrag. Bei dem schnellen Absterben der Emanation ist dieses Verhalten ohne weiteres verständlich. Wird sie z. B. ca. 1 Min. nach ihrem Entstehen im Präparat festgehalten, so wird nur $^1/_2$, nach 2 Min. nur $^1/_4$ usw. frei. So definiert auch noch nicht der Thoriumgehalt verschiedener Verbindungen die abgegebene Emanationsmenge. Am stärksten emaniert das feinverteilte lockere Hydroxyd — doch erst einige Zeit nach seiner Herstellung. Mit Ammoniak frisch gefälltes Thorium sendet nur spurenweise Emanation aus.

Diese auffallende Erscheinung, von Rutherford und Soddy entdeckt und näher untersucht, wurde der Ausgangspunkt einer für die Kenntnis der „Natur und Ursache der Radioaktivität" fundamentalen Untersuchung. [4]) Am Schluß ihrer Arbeit geben die genannten Autoren eine Theorie der Radioaktivität, die sich bisher in ihren Konsequenzen nur bewährt hat. Die radioaktiven Erscheinungen sind nach dieser Theorie von einer spontanen Umwandlung der Atome begleitet.

Die Wiedergabe der Versuche wird am besten die nähere Erklärung geben.

Wie schon erwähnt, sendet frisch gefälltes Thorium nur spurenweise Emanation aus. Dagegen findet sich im Filtrat nach Eindampfen und Verjagen der Ammonsalze eine geringe Menge eines intensiv aktiven Rückstandes vor, der kräftig emaniert. Dieser Rückstand, von den

---

130; H. Mache, Wien. Ber. **113**, Abt. IIa, Nov. 1904; R. Hofmann, Phys. Zeitschr. **6**, 337; Gültigkeit des Gay-Lussacschen und Boyle-Mariotteschen Gesetzes für die Radiumemanation; P. Curie u. J. Danne, C. R. **136**, 1314, 1903; W. Ramsay, Dieses Jahrbuch **1**, 127, 1904.

1) W. Makower, Phil. Mag., Jan. 1905.

2) E. Rutherford, Phys. Zeitschr. **1**, 347; Phys. Zeitschr. **2**, 429.

3) E. Rutherford u. F. Soddy, Phil. Mag., April 1903.

4) E. Rutherford u. F. Soddy, Phil. Mag., Sept. u. Nov. 1902.

genannten Forschern *ThX* genannt, verliert mit der Zeit seine Radioaktivität,[1]) während das frisch gefällte Hydroxyd allmählich aktiver wird und sein Emanationsvermögen wiedererlangt. Löst man den frisch gefällten Niederschlag auf und fällt neuerdings mit NH_3, so findet sich im Filtrat nur eine sehr geringe Menge *ThX*, und wiederholen wir den Prozeß einige Male, so kann man *ThX*freies Thorium darstellen, das nicht mehr emaniert. Läßt man dieses einige Tage stehen, so erhält man nach Auflösen und Fällen mit NH_3 im Filtrat wieder den aktiven *ThX*-Rückstand, der sich frisch aus dem Thorium gebildet hat. Die Emanation entsteht also nicht aus dem Thorium, sondern aus dem *ThX*.

Beide Prozesse — das Abklingen der Aktivität des *ThX* und das Anwachsen der Aktivität des Hydroxydes bis zum Grenzwert lassen sich durch ein Exponentialgesetz darstellen, bei welchen der Potenzexponent der gleiche ist.

Bezeichnen wir mit den Indices die Zeiten
so gilt für das *ThX*

$$J_t = J_0 e^{-\lambda t}$$

und für das Hydroxyd

$$J_t = J_0 (1 - e^{-\lambda t}),$$

$$\lambda = 2{,}21 \times 10^{-6} (\text{sec}^{-1})$$

Halbierungskonstante 3,64 Tage.[2])

Die scheinbar konstante Aktivität des Thoriums beruht also in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen vergehendem und sich bildendem *ThX*. Die beiden Vorgänge, Bildung und Abklingen von *ThX*, sind wesentlich verschieden von den gewöhnlichen chemischen Reaktionen. Man kann auf keine Weise ihre Geschwindigkeit beeinflussen — eine Erfahrungstatsache, die für alle temporär aktiven Substanzen gilt.[3]) Das *ThX* klingt ebenso schnell bei Weißglut wie bei Zimmertemperatur ab, ebenso schnell in festem Zustand, wie in Lösung. Rutherford und Soddy haben im Anschluß an diese Versuche die Hypothese aufgestellt, daß es sich um Vorgänge ganz

1) In den ersten Stunden erfolgt ein Anstieg der Aktivität, der von der neugebildeten induzierten Aktivität herrührt (vergl. später). Die Strahlung der frisch gebildeten Induktion überwiegt zuerst die Abnahme der Strahlung des *ThX*.

2) F. v. Lerch, Wien. Ber. **114**, Abt. IIa, März 1905; E. Rutherford gibt für die Halbierungskonstante ca. 4 Tage und für $\lambda = 2{,}00 \cdot 10^{-6}$ an.

3) Über die scheinbare Ausnahme für die induzierte Radiumaktivität P. Curie und Danne C. R. 138, 748, 1904; vergl. die Versuche in neuester Zeit von H. L. Bronson, American Journal of Science **20**, July 1905, S. 60.

anderer Natur, als der bisher bekannten handelt, daß die radioaktiven Erscheinungen von einer Umwandlung der Atome begleitet sind. Aus dem Element Thor bildet sich das neue Element *ThX* mit einer Geschwindigkeit, die von den äußern (molekularen) Bedingungen unabhängig ist.

Diese Theorie, deren Tragweite unmittelbar einleuchtet, ist bisher von der Erfahrung nur gestützt worden, besonders durch spektralanalytische Untersuchungen am Radium.[1])

Für das Thorium liegen spektralanalytische Versuche noch nicht vor. Vermöge ihrer radioaktiven Eigenschaften (Abklingungskonstante, Verhältnis der α- zur β-Strahlung) kann man aber ganz minimale Mengen von radioaktiven Substanzen nachweisen und charakterisieren, weit unterhalb der Grenze, für welche man spektroskopisch oder mit der Wage ihren Existenzbeweis hätte liefern können. Die Chemie, die durch Erfahrung an der Wage den Satz von der Konstanz der Atome konstruiert hat, wird durch die Rutherfordsche Theorie nicht unmittelbar tangiert, weil die Umwandlungen von einer andern Größenordnung sind, als für die der Satz von der Konstanz der Atome aufgestellt wurde. Außerdem handelt es sich hier um Vorgänge, bei denen so enorme Energiemengen frei werden,[2]) daß es umgekehrt durch gewöhnliche chemische Reaktionen mit ihren um viele Zehnerpotenzen kleineren Energieumsetzungen ausgeschlossen erscheint, in den Mechanismus einer Atomreaktion einzugreifen.

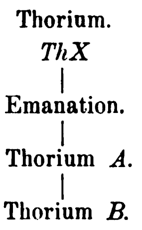
Nach den Versuchen von Rutherford und Soddy ist also nicht das Thorium, sondern das *ThX* die Quelle der Emanation. Diese klingt ab unter Bildung der induzierten Aktivität. Läßt man ein Thoriumpräparat eine zeitlang in einem geschlossenen Gefäß stehen, so sind die Wände dieses Gefäßes radioaktiv geworden, und zwar um so stärker, je mehr Emanation das Präparat entwickelt hat. Entemaniertes Thorium induziert nur sehr schwach, während man mit dem kräftig emanierenden *ThX*-Rückstand stark induzieren kann. Die induzierte Aktivität oder Induktion — es gibt deren zwei, die man nach Rutherford[3]) Thorium *A* und Thorium *B* nennt — entsteht aus der Emanation, so daß wir folgendes Schema von Umwandlungen haben:

---

1) W. Ramsay u. F. Soddy, Phys. Zeitschr. 4, 651, 1903; 5, 349, 1904; Th. Indrikson, Phys. Zeitschr. 5, 214, 1904; F. Himstedt, Drud. Ann. 17, 1005, 1905.

2) E. Rutherford, Dieses Jahrbuch 1, 103, 1904.

3) E. Rutherford, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Series A, vol. 204, S. 169—219.



Diese aus einander entstehenden Körper sind chemisch und physikalisch gänzlich verschieden. Das *ThX* verhält sich wie ein fester Körper, der durch eine einfache chemische Reaktion vom Thorium getrennt werden kann. Seine Aktivität sinkt in 3,64 Tagen auf die Hälfte. Die aus ihm entstehende Emanation hat alle Eigenschaften eines Gases, wie schon früher erörtert wurde, und die Halbierungskonstante beträgt ca. 1 Min. Sie klingt ab unter Bildung des Thorium *A* mit der Halbierungskonstante 10,6 Stunden[1], aus dem das Thorium *B* entsteht, das in 1 Stunde auf die Hälfte sinkt. Die induzierte Aktivität, die sich auf den umgebenden Wänden niederschlägt, verhält sich wieder wie ein fester Körper. Da sie durch positiv geladene Träger[2] vermittelt wird, die sich im elektrischen Feld mit der Geschwindigkeit ca. 1,3 $\frac{\text{cm}}{\text{Volt}}$ bewegen, kann man sie leicht konzentrieren, indem man das emanierende Präparat positiv und den zu induzierenden Körper auf einige hundert Volt negativ lädt. Das *ThX* und die Emanation sind wahrscheinlich nur α-strahlend (+ Elektronen), das Thorium *A* sendet nach Rutherford keine Strahlen aus oder wenigstens keine solchen die ionisieren, das Thorium *B* ist α-, β- (— Elektronen) und γ-strahlend.

Die Einführung und der Nachweis einer strahlenlosen radioaktiven Substanz ist von größtem Interesse, weil man eine solche Umwandlung erst dann nachweisen kann, wenn eines der weiteren Zersetzungsprodukte wieder ionisierende Becquerel-Strahlen aussendet.

Rutherford ist folgendermaßen vorgegangen. Die Aktivität von kurz induzierten Körpern steigt noch eine Zeit nach dem Entfernen vom Präparat an, um dann nach Erreichen eines Maximums in den gewöhnlichen Abfall nach einem *e*-Potenzgesetz überzugehen. Führt man das Ansteigen auf eine aus der niedergeschlagenen Substanz (Thorium *A*) sich bildende radioaktive Substanz (Thorium *B*) zurück,[3] so erhält

1) F. von Lerch, Wien. Ber. **114**, Abt. IIa, März 1905.
2) E. Rutherford, Phil. Mag., Jan. 1903.
3) Vergl. auch J. Stark, Dieses Jahrbuch **1**, 1.

man für die zurzeit A vorhandene Menge Thorium B, wenn man mit $J_0{}^A$ die während der kurzen Expositionsdauer niedergeschlagene Menge Thorium A (Wandlungskonstante λ_1) bezeichnet, aus der sich nun das Thorium B (Wandlungskonstante λ_2) zu bilden anfängt:

$$\text{I.}\quad J_t^B = \frac{J_0{}^A \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right) \qquad \begin{aligned} \lambda_1 &= 1{,}82 \cdot 10^{-5}\,(\text{sec}^{-1}). \\ \lambda_2 &= 1{,}93 \cdot 10^{-4}\,(\text{sec}^{-1}) \end{aligned}$$

Man erhält diese Formel durch Integration aus den Gleichungen:

$$\frac{dJ^B}{dt} = \lambda_1 J_t^A - \lambda_2 J^B \qquad J_t^A = J_0{}^A e^{-\lambda_1 t}$$

d. h. das Thorium B bildet sich aus dem Thorium A mit der Geschwindigkeit mit der das Thorium A abklingt und klingt gleichzeitig selbst ab nach seiner eigenen Wandlungskonstante.

II. Nach der Zeit $T = \frac{\lg \lambda_2 - \lg \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}$ erreicht J^B ein Maximum, um dann nach längerer Zeit proportional $e^{-\lambda_1 t}$ abzunehmen, wenn $e^{-\lambda_2 t}$ gegenüber $e^{-\lambda_1 t}$ zu vernachlässigen ist; λ_1 erhält man aus dem letzten Teil der Abfallkurve, ist λ_1 bekannt, so läßt sich aus Gleichung II λ_2 berechnen.

Gleichung I gibt die experimentell bestimmten Kurven für die induzierte Thoriumaktivität sehr gut wieder. Ebenso stimmt die für längere Expositionen abgeleitete Theorie mit dem Experiment.[1])

Thorium A und Thorium B läßt sich zum Teil von induzierten Pt-Blechen fortlösen,[2]) am besten durch HCl und H_2SO_4. Der abgelöste Teil klingt in Lösung eben so schnell ab wie im festen Zustand.

Durch Glühen kann die Aktivität teilweise entfernt werden, sie wird jedoch nicht zerstört, sondern verdampft und kondensiert sich auf den umgebenden Gefäßwänden.[3]) Thorium A scheint nach Versuchen von Miß J. M. W. Slater[4]) flüchtiger zu sein als Thorium B. Geglühte Körper zeigen zuerst einen schnelleren Abfall, um dann allmählich in das gewöhnliche Abklingen mit der Halbierungskonstante 10,6 Stunden überzugehen. Durch das Verdampfen von Thorium A ist im Anfang ein Überschuß von Thorium B vorhanden. Setzt man dagegen induzierte Bleche Kathodenstrahlen aus, so wird mehr Thorium B entfernt als Thorium A. Die Aktivität von so behandelten Blechen

1) Miss H. Brooks, Phil. Mag., Sept. 1904.

2) E. Rutherford, Phys. Zeitschr. 3, 254, 1902; F. von Lerch, Drud. Ann. 12, 745, 1903.

3) Fanny Cook Gates, Phys. Rev. 85, 1903; Fehrle, Phys. Zeitschr. 3, 130, 1902.

4) J. M. W. Slater, Phil. Mag., May 1905.

steigt noch eine Weile an, um nach Erreichen eines Maximums normal abzuklingen — ähnlich wie kurz induzierte Gegenstände.

Löst man die Oberfläche von induzierten *Cu*, *Ag*, *Mg*, *Pb*, *Zn*, *Ni*, *Fe*, *Sn*, *Cd* in einer Säure ab und fällt dann das betreffende Metall mit einem Reagens, so sind die Niederschläge aktiv. Wird induzierte Aktivität von induzierten *Pt*-Blechen fortgelöst — eine solche Lösung soll Induktionslösung genannt werden — und fügt man ein Metallsalz zu, so erhält man ebenfalls aktive Niederschläge, wenn man das Metall nach einiger Zeit fällt. Ihre Aktivität klingt nicht immer nach einem *e*-Potenzgesetz ab, meist erfolgt zuerst ein beschleunigter Abfall. Man kann aber zeigen,[1]) daß es sich dann um einen Überschuß von Thorium *B* handelt und die Abklingungskurven gut durch die Summe zweier Aktivitäten mit den Halbierungskonstanten 10,6 Stunden und 1 Stunde wiedergegeben werden.

Ähnliche Versuche wurden auch mit *ThX*-Lösungen angestellt. Metallsalze einer *ThX*-Lösung zugesetzt und nach einiger Zeit gefällt, zeigten nach einem anfänglich rascheren Abfall — der von einem Überschuß von Thoriuminduktion herrührt — zum Schluß das langsame *ThX*-Abklingen. *ThX*, Thorium *A* und Thorium *B* werden also nicht in dem Verhältnis ausgefällt, in dem sie sich in Lösung befanden, sie sind chemisch verschieden. Ähnlich wie bei den Versuchen von K. A. Hofmann, L. Gonder, K. Wölfl[2]), scheint nicht das betreffende fällende Reagens maßgebend zu sein, sondern vielmehr das gefällte Metallion, das die Aktivität „mitreißt".

So wird, wie schon erwähnt durch eine Fällung mit NH_3 das Thorium vom *ThX* getrennt, das *ThX* bleibt in Lösung. Wird aber saurer *ThX*-Lösung Eisen zugesetzt und nach einer Weile mit NH_3 gefällt, so fällt das *ThX* zugleich mit dem Eisen aus.

Sehr verschieden sind *ThX*, Thorium *A* und Thorium *B* in ihrem elektrochemischen Verhalten. Aus *HCl*-saurer Induktionslösung lassen sich durch Elektrolyse zwischen Platinblechen aktive kathodische Niederschläge erhalten. Ihre Aktivität zeigt wieder zuerst den beschleunigten Abfall, der halbe Wert ist in 1 bis 4 Stunden erreicht. Doch lassen sich die Abklingungskurven wieder gut durch die Summe zweier *e*-Potenzen darstellen. Das Thorium *B* ist elektrochemisch edler als das Thorium *A*, wird daher leichter abgeschieden und ist im Anfang im Überschuß vorhanden. Die Anode bleibt bei der Elektrolyse von

1) F. von Lerch, Wien. Ber. **114**, Abt. IIa, März 1905.

2) K. A. Hofmann, L. Gonder, V. Wölfl, Ann. d. Phys. **15**, 615, 1904.

Induktions-HCl inaktiv. Bindet man das Anion durch ein Metall, so wird auch die Anode aktiv. So bei Verwendung von Ag für Induktions-HCl, von Pb für Induktions-H_2SO_4 und von Cu für Induktions-KOH als Anodensubstanz.

Cu, *Sn*, *Cb*, *Ni*, *Fe*, *Cd*, *Zn*, *Mg*, *Al* in aktive HCl getaucht, werden aktiv, *Pt Pd* bleiben inaktiv. Es findet ähnlich wie beim Marckwaldschen Versuch ein Ausfällen von Thorium *A* und *B* statt. Der ursprünglich schnellere Abfall kann wieder durch einen Überschuß des elektrochemisch edleren Thorium *B* erklärt werden. Pegram[1]) hat durch Elektrolyse von Thoriumsalzlösungen Aktivitäten erhalten — an der Anode zugleich mit Spuren von Bleisuperoxyd — die zum Teil in einer Stunde auf den halben Wert sanken. Sie bestanden also aus Thorium *B*.

Neben dem Potential Elektrode/Elektrolyt ist auch die Oberflächenbeschaffenheit von großem Einfluß auf die Abscheidungsprodukte (Überspannung). So fällte ein *Ni*-Draht nur Thorium *B* aus, wurde er jedoch mit platiniertem *Pt* verbunden und in der Induktions-HCl gelassen, so hatte sich am *pt Pt* Thorium *A* niedergeschlagen. *pt Pt* allein in aktiver HCl blieb inaktiv.

Das zum Potential *Ni*/HCl polarisierte *pt Pt* hatte Thorium *A* ausgefällt, das *Ni* allein aber wegen eines der Überspannung für Gase analogen Phänomens nicht.

Bei Verwendung von platinierten *Pt*-Elektroden kann man mit Spannungen, die unterhalb der Zersetzungsspannung der HCl liegen, aktive kathodische Niederschläge erhalten. Das Thorium *A* scheint seinen Platz in der Nähe von *Cu* in der Spannungsreihe zu haben, das Thorium *B* einige Zehntel Volt höher — so weit man solche Werte ohne Kenntnis der Konzentration angeben kann.

Während aus saurer Lösung die Abscheidung der Induktion leicht gelingt, ist es weder durch Metalle noch durch Elektrolyse möglich *ThX* aus saurer Lösung auszufällen. Die aktiven Niederschläge weisen sämtlich den schnellen Abfall für die Induktionen auf. Saure *ThX*-Lösungen verhalten sich wie Lösungen induzierter Aktivität. Aus alkalischer gelingt die *ThX*-Abscheidung, sowohl durch Metallausfällungen, wie durch Elektrolyse. Doch spielt auch hier die Oberflächenbeschaffenheit eine große Rolle. Nicht amalgamiertes *Zn* fällt aus alkalischer Lösung *ThX* aus, frisch amalgamiertes zum größten Teil nur induzierte Aktivität, die leichter ausfällbar und elektrochemisch edler erscheint.

---

1) G. B. Pegram, Phys. Review, **17**, 424, 1903.

Für die temporär aktiven Stoffe des Thoriums (*ThX*, Thorium *A*, Thorium *B*) können wir sagen, daß sie elektrochemisch um so edler sind, je schneller ihre Aktivität abklingt.

Dieses ausgesprochene verschiedene elektrochemische Verhalten ermöglicht es, die radioaktiven Umwandlungen durch einige Versuche anschaulich darzustellen.

Ein in aktive Lösung gebrachtes Metall wird eine Aktivität annehmen, die der der Lösung ungefähr proportional sein wird. Die Aktivität von eingetauchtem, nicht amalgamiertem *Zn* wird also, da es

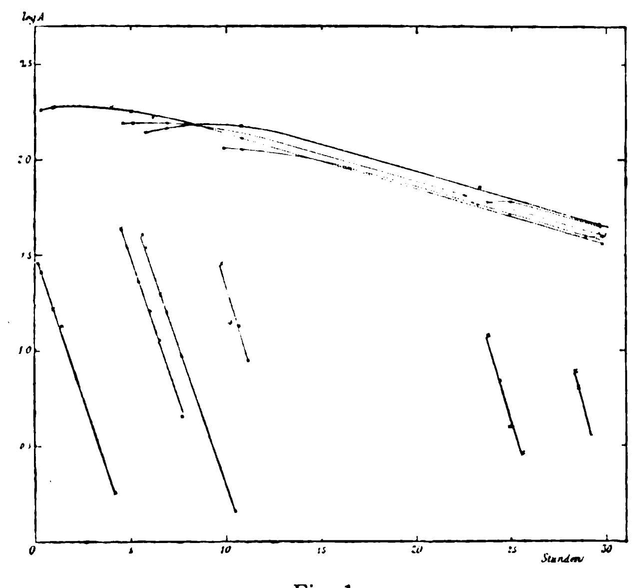


Fig. 1.

Thorium *A* ausfällt, der Menge des in Lösung vorhandenen Thorium *A* proportional sein. Lassen wir in gleichen Teilen einer Induktionsvorratslösung zu verschiedenen Zeiten gleich lang nicht amalgamiertes *Zn* und beobachten die Abfallkurven der verschiedenen Proben, so werden sie sich aneinander anschließen und in ihrem weiteren Verlaufe decken. Da die Aktivität in Lösung gleich schnell abfällt, wird nicht amalgamiertes *Zn*, das 10.6 Stunden später in ein gleiches Volumen gebracht wird, nur die Hälfte der Aktivität annehmen.

Ni fällt, wie früher erörtert, Thorium *B* aus. Ist dieses unabhängig von der in 10,6 Stunden abklingenden Aktivität, so müßte sich, wenn wir obige Versuche mit *Ni* statt mit *Zn* wiederholen; ein ana-

loges Verhalten zeigen. Das eine Stunde später eingetauchte *Ni* dürfte nur halb so aktiv werden. Die Versuche gaben ein anderes Resultat. Die Anfangswerte gleich nach Herausnehmen waren proportional der in Lösung vorhandenen Menge Thorium *A*. Die Verbindungslinie der Anfangswerte gibt also die Abfallkurve der 10,6 Stunden-Aktivität.

Die Versuche verliefen im Detail folgendermaßen: in immer je 5 cm³ einer Vorratslösung von induzierter Aktivität wurde zuerst durch

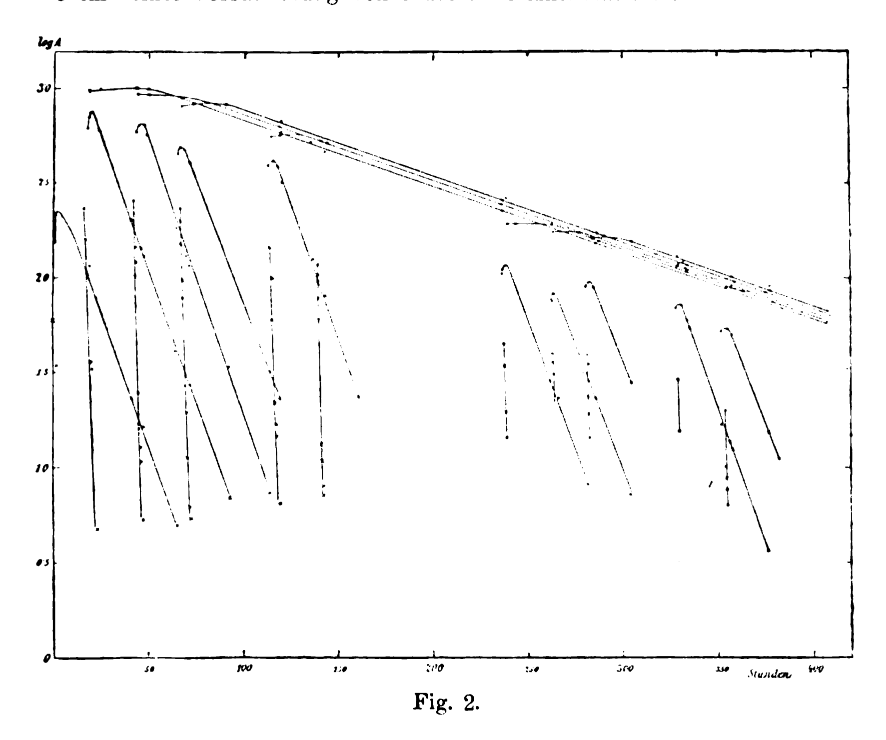


Fig. 2.

³/₄ Stunden ein *Ni*-Draht (10 cm lang) gelassen, dann durch 5 Minuten ein nicht amalgamiertes *Zn*-Blech (2×2 cm). Die Oberflächenbeschaffenheit der *Zn*-Bleche wurde durch früheres Abätzen mit *HCl* möglichst gleich gemacht. Die Details sind aus obenstehender Figur 1 zu ersehen. Als Abszissen sind die Stunden aufgetragen, als Ordinaten die log der Aktivitäten. Für eine nach einer *e*-Potenz abfallende Substanz liegen die log auf einer Geraden.

Zuerst erfolgt ein Anstieg für die Verbindungslinie der *Ni*-Aktivitäten, vermutlich weil sich bei Herstellung der Lösung die 10,6 Stunden-

Aktivität besser löst als das von *Ni* ausgefällte Thorium *B*. Bald tritt jedoch ein Gleichgewicht ein, woraus wir schließen können, daß die schnell abklingende Aktivität von der langsam abfallenden nachgeliefert wird, also ein Zersetzungsprodukt letzterer ist.

Für *ThX*-Lösungen lassen sich ähnliche Untersuchungen anstellen. *Zn* fällt aus salzsaurer *ThX*-Lösung nur induzierte Aktivität aus, kein *ThX*. *Ni* wieder nur Thorium *B*. Die Anfangsaktivitäten beider geben wieder ein Maß der in Lösung vorhandenen Menge der Aktivität, die sie ausfällen.

In immer je 5 cm^3 einer größeren Menge salzsaurer *ThX*-Lösung wurde zuerst ein 10 cm langer *Ni*-Draht durch 1 Stunde gelassen, dann durch 5 Minuten ein Stück nicht amalgamiertes *Zn*, $\frac{1}{2}$ cm^3 der *ThX*-Lösung wurde endlich auf einem Kupferschälchen verdampft. Ein im wesentlichen gleiches Resultat hätte man erhalten, wenn man statt der *Ni*-Ausfällung eine blanke Platinelektrode mit ganz geringer Stromdichte (ca. 0,0008 A/cm^2), statt des *Zn* eine platinierte Platinkathode mit höherer Stromdichte untersucht hätte und endlich, statt einen Teil einzudampfen, die Lösung alkalisch gemacht und durch *Fe*, *Zn* oder durch Elektrolyse an einer platinierten *Pt*-Kathode einen Teil des *ThX* ausgefällt hätte.

Hier liegen die Anfangsaktivitäten (vergl. Figur 2) des *Ni* und *Zn* nicht auf der Abfallkurve für Thorium *A*, sondern auf der des *ThX*. Zuerst erfolgt ein Anstieg, der nach der Rutherfordschen Erklärung des Anwachsens der Aktivität von frisch abgetrenntem *ThX* — durch eine Induktion auf sich selbst — zu erwarten war. Knapp nach Bereitung der *ThX*-Lösung ist eben weniger induzierte Aktivität vorhanden, als dem Gleichgewichte entspricht.

Die Rutherfordsche Umwandlungstheorie gibt die einfache und befriedigende Erklärung der Versuche. Die in Lösung vorhandene Menge Thorium *B* wird proportional sein der Menge Thorium *A*, letztere wieder der Menge *ThX*. Immerhin bemerkenswert ist es, daß diese auseinander entstehenden Körper elektrochemisch so verschieden sind, daß sie getrennt werden können.

Zum Schluß noch einige Worte über das Radiothorium, es genügen wohl wenige Zeilen, weil vor kurzem [1]) in diesem Jahrbuch eingehend über diesen Gegenstand berichtet wurde.

Die Aktivität von Drähten, die in freier Luft nach dem Verfahren von Elster und Geitel aktiviert sind, klingt nicht immer nach den

1) O. Hahn, dieses Jahrbuch 2, 233, 1905.

Gesetzen für die induzierte Radiumradioaktivität ab. Der Hauptbestandteil der niedergeschlagenen Aktivität ist zwar auf die aus dem Erdboden herausdiffundierende Radiumemanation zurückzuführen, doch ist schon vor einiger Zeit Thoriuminduktion auf aktivierten Drähten nachgewiesen worden.[1] Die Untersuchung von Bodenproben und Sedimenten hat dann auch wirklich die Anwesenheit von Thoriumemanation aussendenden Substanzen ergeben. Nur war der Thoriumgehalt der untersuchten Proben zu gering für die entwickelte Emanationsmenge, so daß schon früher Elster und Geitel und Blanc ein neues Element mit den Eigenschaften des Thoriums vermutet haben.[2] O. Hahn hat nun tatsächlich aus Thorianit ein Präparat hergestellt, das die Eigenschaften des Thoriums in konzentrierter Form besitzt, ca. 100000mal so aktiv ist. Das Radiothorium, dessen Existenz dadurch bewiesen zu sein scheint, wäre dann die Ursache der Strahlung des Thoriums. Das Thorium selbst, dessen Radioaktivität schon früher angezweifelt wurde, wäre nach Abtrennung des Radiothors inaktiv. Im vorhergehenden wurde aber noch an der alten Bezeichnungsweise festgehalten und von der Aktivität des Thoriums gesprochen, weil sämtliche Versuche, über die hier referiert wurde, mit käuflichem Thorium angestellt sind.

Das gleichmäßige Zusammenvorkommen läßt darauf schließen, daß das Radiothor aus dem Thorium entsteht, so daß wir folgendes Schema von Umwandlungen hätten.

	$\frac{1}{\lambda}$ durchschnittliche Lebensdauer eines Atoms
Thorium	
Radiothorium . .	ca. 10^9 Jahre[3]),
ThX	5 Tage 6 Stunden[4]),
Emanation . . .	77,5 Sek.[3]),
Thorium *A* . . .	15 Stunden 17,5 Min.[4]),
Thorium *B* . . .	1 Stunde 26,6 Min.[4]).

1) Rutherford und Allan, Phil. Mag., Dec. 1902; Bumstead, American Journal of Science **18**, 1, 1904; Elster und Geitel, Phys. Zeitschr. **6**, 67, 1905; H. M. Dadourian, American Journal of Science **19**, 16, 1905; G. A. Blanc, Phil. Mag., Jan. 1905 und Phys. Zeitschr. **6**, 703, 1905.

2) Vergl. auch F. Giesel, Chem. Ber. **38**, (2) 2334, 1905.

3) Nach O. Hahn, l. c.

4) Nach F. von Lerch, l. c.

Wien, Anfang November 1905.

(Eingegangen 6. November 1905.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

J. Borgmann, Elektrisierung eines isolierten Leiters, der sich in Luft innerhalb eines geerdeten Metallzylinders befindet. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 159—171, 1905.

W. Duane, Sur l'ionisation de l'air en présence de l'émanation du radium. Journ. de phys. **4**, 605—619, 1905.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

T. Retschinsky, Die Charakteristik der unselbständigen Strömung in Luft nach der Beobachtung und nach der Rieckeschen Theorie. Phys. Zeitschr. **6**, 472—473, 1905.

A. A. Robb, On the conduction of electricity through gases between parallel plates. Phil. Mag. **10**, 237—242, 1905.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

F. R. Gorton, Über das Minimumpotential bei Spitzenentladung in Chlor, Brom und Jod und die Empfindlichkeit von Spitzen. Diss. Berlin 1905, 39 S.

W. Matthies, Über die Glimmentladung in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2. Ann. d. Phys. **17**, 675—693, 1905.

R. Fürstenau, Über einige Entladungserscheinungen in evakuierten Röhren. Ann. d. Phys. **17**, 775—778, 1905.

E. Bouty, Passage de l'électricité à travers les couches gazeuses de grande épaisseur. C. R. **141**, 312—314, 1905.

Ch. E. Guye et **H. Guye,** Recherches sur la décharge disruptive dans les gaz aux pressions élevées. Arch. de Genève **20**, 5—27, 111—127, 1905.

A. Hoerburger, Der elektrische Kohlelichtbogen im Vakuum. Diss. Greifswald 1905, 47 S.

G. B. Dyke, On the flux of light from the electric arc with varying power-supply. Phil. Mag. **10**, 216—225, 1905.

4. Elektrische Strahlen.

E. Rutherford, Charge carried by the α- and β-rays of radium. Phil. Mag. **10**, 193—208, 1905.

P. Ewers, Über die Geschwindigkeit der Kanalstrahlenteilchen. Phys. Zeitschr. **6**, 500—502, 1905.

5. Die Ionen in Metallen.

C. Schoute, Het Thomsoneffect in Kwikzilver. Groningen 1905, 96 S.

B. Meilink, De Verandering van den galvanischen Weerstand van zuivere Metalen met de Temperatur. Amsterdam 1904, 106 S.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

K. Przibram, Über das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in schlechtleitenden Flüssigkeiten und seine Beziehung zu den polaren Unterschieden bei der elektrischen Entladung. Phys. Zeitschr. **6**, 473 bis 474, 1905.

M. Chanoz, Recherches expérimentales sur l'effet des membranes dans les chaines liquides. C. R. **141**, 184—185, 243—245, 1905.

L. Pisarshewski u. **N. Lemke,** Elektrizitätsleitung und innere Reibung. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 492—502, 1905.

P. Dutoit et **A. Levier,** Conductibilités limites de quelques électrolytes binaires dans l'acétone. Journ. chim. phys. **3**, 435—454, 1905.

T. Godlewski, Sur la dissociation des électrolytes dans les solutions alcooliques. Journ. chim. phys. **3**, 393—434, 1905.

R. Malmström, Versuch einer Theorie der elektrolytischen Dissoziation unter Berücksichtigung der elektrischen Energie. Diss. Leipzig 1905, 55 S.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

H. S. Carhart and **G. W. Patterson,** Absolute value of the E. M. F. of the Clark and the Weston cells. Journ. Inst. El. Eng. **34**, 185 bis 189. 1905.

W. Luther, Bemerkung zu F. Fischers Arbeit: Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 626—628, 1905.

M. U. Schoop, Der Eisen-Nickelakkumulator nach System Edison. Elektrot. Zeitschr. **26**, 769—776, 1905.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

C. H. Wind, Elektronen und Materie. Phys. Zeitschr. **6**, 485—494, 1905.

H. A. Lorentz, Résultats et problèmes de la théorie des électrons. Ecl. él. **44**, 121, 1905.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

J. Ch. Philip and **D. Haynes,** The dielectric constants of phenols and their ethers dissolved in benzene and m-xylene. Journ. Chem. Soc. **87**, 998—1003, 1905.

E. H. Wolf, Versuche über das Verhalten permanenter Stahlmagnete bei Drillung. Diss. Straßburg 1904.

P. Weiß et **J. Kunz,** Variations thermiques de l'aimantation de la pyrrhotine et de ses groupements cristallins. C. R. **141**, 182—184, 1905.

P. Weiß, L'hystérèse d'aimantation de la pyrrhotine. C. R. **141**, 245 bis 247, 1905.

H. Graziadei, Über die durch die Entfernung der Oxydschicht bewirkten Änderungen magnetischer Eigenschaften von Eisen-, Nickel-, Kobaltblechen. Wien. Ber. **114**, 843—876, 1905.

Sh. Sano, Magnetostriktion. (Bemerkung zu der Arbeit des Herrn F. Koláček.) Phys. Zeitschr. **6**, 505—506, 1905.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

A. D. Denning, A simple method of determining the radiation constant: suitable for a laboratory experiment. Phil. Mag. **10**, 270—278, 1905.

J. A. Fleming, On the ratio between the mean spherical and the mean horizontal candle-power of incandescent electric lamps. Phil. Mag. **10**, 208—216, 1905.

P. Lambert, Sur le spectre d'absorption des sels manganeux. C. R. **141**, 357—358, 1905.

E. Ch. C. Baly u. **J. N. Collie,** Die ultravioletten Absorptionsspektra aromatischer Verbindungen. Proc. Chem. Soc. **21**, 20—204, 210—211, 1905.

J. C. M. Garnett, Colours in metal glasses, in metallic films and in metallic solutions. Proc. Roy. Soc. **76**, 370—373, 1905.

J. Dinkhauser, Über das molekulare Brechungsvermögen von Salzen in wässriger Lösung. Wien. Ber. **114**, 1001—1070, 1905.

Tannhäuser, Über Zirkularpolarisation im rhombischen System. Berl. Ber. 1905, 709.

J. B. Cohen and **H. P. Armes**, The relation of position isomerism to optical activity. IV. The rotation of the menthyl esters of the isomeric nitrobenzoic acids. Journ. Chem. Soc. **87**, 1190—1199, 1905.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

W. Crookes, On the phosphorescent spectra of *Sδ* and europium. Proc. Roy. Soc. **76**, 411—414, 1905.

C. Camichel, Sur la fluorescence. C. R. **141**, 185—188, 249—252, 1905.

G. Melander, Über eine violette und ultraviolette Strahlung der Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen. Ann. d. Phys. **17**, 705—716, 1905.

M. Trautz, Studien über ultraviolette Fluoreszenz durch Röntgen- und Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **17**, 717—727, 1905.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

N. A. Kent, The relative positions of the arc and spark lines of the spectra of titanium, zinc and iron. Proc. Americ. Acad. **41**, 279—300, 1905.

E. R. Drew, The infra-red spectrum of CO_2 and nitrogen. Phys. Rev. **21**, 122—128, 1905.

J. Steinhausen, Über „enhanced lines". Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3**, 45 bis 58, 1905.

L. Puccianti, Alcune osservazioni critiche ed esperience nuove relative ai fondamenti della spectroscopia celeste. Cim. **9**, 393—475, 1905.

E. Wolff, Das Lanthanspektrum. Diss. Bonn 1905, 23 S.

P. Meyerheim, Über das Bandenspektrum des Wasserdampfes. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **2**, 131—143, 1904.

W. Lanzrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers in der Knallgasflamme. Diss. Bonn 1904, 35 S.

J. Leinen, Die Theorie Thieles über die Struktur der Banden, geprüft an der dritten Kohlenbande. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **3**, 137—154, 1905.

O. H. Hindrichs, Über Messungen und Gesetzmäßigkeiten in der vierten Kohlenbande. Diss. Bonn 1904, 50 S.

13. Röntgenstrahlen.

F. E. Carcano, Influence of Röntgen rays on lead accumulators. Elettricista **4**, 33—34, 1905.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

G. P. Baxter, Revision des Atomgewichtes von Jod. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**, 36—48, 1905.

M. Reinganum, Dichtebestimmung des Chlors bei hohen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **6**, 514—516, 1905.

L. Birkenbach, Über das Atomgewicht des Wismuts. Diss. Erlangen 1905, 60 S.

Ch. L. Parsons, Notiz über das Atomgewicht von Kohle und Beryllium. Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**, 215—216, 1905.

15. Katalyse.

A. Mailhe, Catalytic action of finely divided metals. Chem. Ztg. **29**, 462, 1905.

G. Bredig u. **W. Fraenkel,** Eine neue, sehr empfindliche Wasserstoffionenkatalyse. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 525—528, 1905.

G. Senter, Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion. Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 737—747, 1905.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

Z. Karaoglanoff, Über Oxydations- und Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse von Eisensalzlösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 489 bis 496, 1905.

F. Foerster u. **E. Müller,** Über elektrolytische Chloratbildung. Bemerkungen zu einer Mitteilung des Herrn H. Sirk. Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 502—503, 1905.

E. Müller u. **F. Spitzer,** Zur elektrolytischen Darstellung von Nitrit aus Nitrat (besonders an Silberkathoden). Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 509 bis 515, 1905.

J. Petersen, Über die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure durch Elektrolyse. Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 549—553, 1905.

17. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

O. W. Richardson, The rate of recombination of ions in gases. Phil. Mag. **10**, 242—253, 1905.

J. B. Burke, On the spontaneous action of radium on gelatin media. Nat. **72**, 294, 1905.

Ch. Baskerville and **L. B. Lockhart,** The action of radium emanations on minerals and gems. Sill. Journ. **20**, 95—96, 1905.

O. Kausch, Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung des Ozons auf elektrischem Wege. Elektrochem. Zeitschr. **12**, 69—74, 91—96, 1905.

18. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Regener, Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper. Diss. Berlin 1905, 31 S.

G. Lippmann, Photographies en couleurs du spectre négatives par transmission. Journ. de Phys. **4**, 560—561, 1905.

P. Villard, Sur les actions chimiques de la lumière. Journ. de Phys. **4**, 619—623, 1905.

IV. Radioaktivität.

19. Allgemeines über Radioaktivität, Theorie.

K. Siegl, Das Radium. D. Mech. Ztg. 1905, 103.

C. Engler et **H. Sieveking,** Nouvel appareil pour la détermination de la radioactivité des sources thermales. Arch. de Genève **20**, 159—168, 1905.

20. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

E. Rutherford, Charge carried by the α- and β-rays of radium. Phil. Mag. **10**, 193—208, 1905.

21. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Elemente.

A. Debierne, Sur les gaz produits par l'actinium. C. R. **141**, 383—385, 1905.

22. Radioaktive Umwandlung.

R. J. Strutt, The rate of formation of radium. Nat. **72**, 365, 1905.

23. Wirkungen der Strahlen aktiver Stoffe.

J. B. Burke, On the spontaneous action of radium on gelatin media. Nat. **72**, 294, 1905.

Ch. Baskerville and **L. B. Lockhart,** The action of radium emanations on minerals and gems. Sill. Journ. **20**, 95—96, 1905.

H. P. Martin and **W. B. Morton,** The effect of radium on the strength of threads. Nat. **72**, 365, 1905.

Ch. Baskerville and **L. B. Lockhart,** The phosphorescence of zinc sulphide through the influence of condensed gazes obtained by heating rare-earth minerals. Sill. Journ. **20**, 93—94, 1905.

E. Dorn, E. Baumann u. **S. Valentiner,** Über die Einwirkung der Radiumemanation auf pathogene Bakterien. Phys. Zeitschr. **6**, 497—500, 1905.

24. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Padoa, Osservazioni sulla pretesa radioattività dell' acqua ossigenata. Lincei Rend. **14**, 43—44, 1905.

J. Borgmann, Ionisation der Luft innerhalb eines geschlossenen Metallgefäßes und Radioaktivität einiger Metalle. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 77—78, 1905.

A. Sokolow, Radioaktivität einiger russischer Mineralwässer, Schlamm- und Bodenproben. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 101—150, 1905.

R. Nasini e **F. Anderlini** e **M. G. Levi**, Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contenuta. Lincei Rend. **14**, 70—76, 1905.

F. Streintz u. **O. Strohschneider**, Versuche über Metallstrahlung. Wien. Ber. **114**, 649—656, 1905.

Autoren- und Sachregister.

Seite

Abklingung: Untersuchungen über die — der Radioaktivität des Radiotellurs, v. H. Greinacher 139

Absorption: Zerstreuung, Reflexion und — der Kathodenstrahlen, v. W. Seitz 55

Biltz, W., Neuere Forschungen über die Bildung der Stickstoffoxyde 205

Boden: Radioaktive Eigenschaften der Luft, des — und des Wassers in und um Halle, v. R. Schenk 19

Borne, G. v. d., Die radioaktiven Mineralien, Gesteine und Quellen 77

— Der Emanationsgehalt der Quellwässer des Simplontunnels . . . 142

Bragg, W. H., Die α-Strahlen des Radiums 4

Campbell, N. R., Die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente 434

Chemische Eigenschaften: Die physikalischen und — der Umwandlungsprodukte des Thoriums, v. F. von Lerch 463

Chemische Elemente: Die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der —, v. N. R. Campbell 434

Dahms, A., Neuere Arbeiten über Phosphoreszenz 314

Druck: Über den — des Lichtes, v. F. Hasenöhrl 267

Druckkräfte: Die — der Strahlung, v. P. Lebedew 305

Elektrokapillarität: Über die Theorien der —, v. F. Krüger . . . 68

Elektrolyte: Die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in —, v. H. Kochan 186

Emanation: Über ein neues, die — des Thoriums gebendes radioaktives Element, v. O. Hahn 233

Emanationsgehalt: Der — der Quellwässer des Simplontunnels, v. G. v. d. Borne 142

Fluoreszenz: Die neuere Forschung über die Physik der —, v. E. L. Nichols 149

Gase: Über das Leuchten von — an radioaktiven Substanzen, v. J. Stark 147

Seite
Gesteine: Die radioaktiven Mineralien, — und Quellen, v. G. v. d. Borne 77
Greinacher, H., Untersuchungen über die Abklingung der Radioaktivität des Radiotellurs 139
— **W. Marckwald** u. **K. Herrmann,** Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs 136
Hahn, O., Über ein neues, die Emanation des Thoriums gebendes radioaktives Element 233
Hasenöhrl, F., Über den Druck des Lichtes 267
Herrmann, K., W. Marckwald u. **H. Greinacher,** Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs 136
Kapillarität: Über die Theorien der Elektro- —, v. F. Krüger . . . 68
Kathodenstrahlen: Zerstreuung, Reflexion und Absorption der —, v. W. Seitz 55
Kinetische Theorien: Die Thermodynamik und die —, v. H. A. Lorentz 363
Kochan, H., Die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten 186
Konstante: Über die Radioaktivitäts- — des Radiotellurs, v. W. Marckwald, H. Greinacher u. K. Herrmann 136
Krüger, F., Über die Theorien der Elektrokapillarität 68
Lebedew, P., Die Druckkräfte der Strahlung 305
Lerch, F. von, Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des Thoriums 463
Leuchten: Über das — von Gasen an radioaktiven Substanzen, v. J. Stark 147
Licht: Über den Druck des —, v. F. Hasenöhrl 267
Lichtelektrische Erscheinungen: Die — an Metallen in Elektrolyten, v. H. Kochan 186
Lorentz, H. A., Die Thermodynamik und die kinetischen Theorien 363
Luft: Radioaktive Eigenschaften der —, des Bodens und des Wassers in und um Halle, v. R. Schenk 19
Marckwald, W., Über Radiotellur und Polonium 133
— **H. Greinacher** u. **K. Herrmann,** Über die Radioaktivitätskonstante des Radiotellurs 136
Metalle: Die lichtelektrischen Erscheinungen an — in Elektrolyten, v. H. Kochan 186
Mineralien: Die radioaktiven —, Gesteine und Quellen, v. G. v. d. Borne 77
Nichols, E. L., Die neuere Forschung über die Physik der Fluoreszenz 149
Oxyde: Neuere Forschungen über die Bildung der Stickstoff- —, v. W. Biltz 205
Phosphoreszenz: Neuere Arbeiten über —, v. A. Dahms 314
Physikalische Eigenschaften: Die — und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des Thoriums, v. F. von Lerch . . 463

Seite
Polonium: Über Radiotellur und —, v. W. Marckwald 133
Poynting, J. H., Die Strahlung im Sonnensystem 42
Quellen: Die radioaktiven Mineralien, Gesteine und —, v. G. v. d. Borne 77
Quellwässer: Der Emanationsgehalt der — des Simplontunnels, v. G. v. d. Borne 142
Radioaktive Eigenschaften: — der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle, v. R. Schenk 19
Radioaktives Element: Über ein neues, die Emanation des Thoriums gebendes —, v. O. Hahn 233
Radioaktive Mineralien: Die —, Gesteine und Quellen, v. G. v. d. Borne 77
Radioaktive Substanzen: Über das Leuchten von Gasen an —, v. J. Stark 147
Radioaktivität: Die Definition der —, v. F. Soddy 1
— Untersuchungen über die Abklingung der — des Radiotellurs, v. H. Greinacher 139
— Die — als allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente, v. N. R. Campbell 434
Radioaktivitätskonstante: Über die — des Radiotellurs, v. W. Marckwald, H. Greinacher u. K. Herrmann 136
Radiotellur: Über — und Polonium, v. W. Marckwald 133
— Über die Radioaktivitätskonstante des —, v. W. Marckwald, H. Greinacher u. K. Herrmann 136
— Untersuchungen über die Abklingung der Radioaktivität des —, v. H. Greinacher 139
Radium: Die α-Strahlen des —, v. W. H. Bragg 4
Reflexion: Zerstreuung, — und Absorption der Kathodenstrahlen, v. W. Seitz 55
Schenk, R., Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des Wassers in und um Halle 19
Seitz, W., Zerstreuung, Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen 55
Simplontunnel: Der Emanationsgehalt der Quellwässer des —, v. G. v. d. Borne 142
Soddy, F., Die Definition der Radioaktivität 1
Sonnensystem: Die Strahlung im —, v. J. H. Poynting 42
Stark, J., Über das Leuchten von Gasen an radioaktiven Substanzen 147
Stickstoffoxyde: Neuere Forschungen über die Bildung der —, v. W. Biltz 205
Strahlen: Zerstreuung, Reflexion und Absorption der Kathoden- —, v. W. Seitz 55
α-Strahlen: Die — des Radiums, v. W. H. Bragg 4
— Zur Charakteristik der — und γ-Strahlen, v. O. Wigger 391
γ-Strahlen: Zur Charakteristik der α- und —, v. O. Wigger . . . 391
Strahlung: Die — im Sonnensystem, v. J. H. Poynting 42
— Die Druckkräfte der —, v. P. Lebedew 305
Thermodynamik: Die — und die kinetischen Theorien, v. H. A. Lorentz 363
Thorium: Über ein neues, die Emanation des — gebendes radioaktives Element, v. O. Hahn 233

Seite

Thorium: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umwandlungsprodukte des —, v. F. von Lerch 463

Umwandlungsprodukte: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der — des Thoriums, v. F. von Lerch 463

Wasser: Radioaktive Eigenschaften der Luft, des Bodens und des — in und um Halle, v. R. Schenk 19

Wigger, O., Zur Charakteristik der α- und γ-Strahlen 391

Zerstreuung: —, Reflexion und Absorption der Kathodenstrahlen, v. W. Seitz 55

